BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER UND PAUL JACOBSON

UNTER STÄNDIGER MITWIRKUNG VON

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

DRITTER BAND

ACYCLISCHE OXY-CARBONSÄUREN
UND OXO-CARBONSÄUREN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1921

Mitarbeiter der Redaktion:

Paul Schmidt
Dora Stern
Georg Cohn
Cornelia Loria
Konrad Ilberg
Gregor Brillant
Friedrich Richter
Fritz Hoehn

Die Bearbeitung der Rhodanide und der d-Tartrate besorgte E. Dehn

Inhalt.

Erste Abteilung.

Acyclische Verbindungen
(Fortsetzung).

IV. Carbonsäuren
(Schluß).

Seite

L. Oxy-carbonsäuren.

Nomenklatur der Oxy-carbonsäuren, ihrer Anhydroverbindungen mit Alkoholen, ihrer Lactide, Lactone, Lactonsäuren, Nitrile und schwefelhaltigen Analoga 1

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n} O_3$ 3
- Kohlensäure 3
- Ester der Kohlensäure 4
- Kuppelungsprodukte aus Kohlensäure bezw. Orthokohlensäure und Halogenwasserstoffen (z. B. Chlorameisensäureäthylester, Phosgen, Perchloressigsäuremethylester, Trichlormethansulfonsäure) 9
- Carbamidsäure (Urethylan, Urethan, Ammoniakdicarbonsäurediäthylester, Ammoniaktricarbonsäure-triäthylester, „Harnstoffchlorid" usw.) 20
- Cyansäure bezw. Isocyansäure und Derivate (z. B. Chlorcyan) 31
- Harnstoff 42
- Additionelle Verbindungen und Salze des Harnstoffs 54
- Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Harnstoff 58
- Harnstoffderivate von Oxoverbindungen (z. B. Methylolharnstoff, Chloralharnstoff) . 59
- Harnstoffderivate von Monocarbonsäuren (Monoacetylharnstoff usw.) 61
- Harnstoffderivate von Polycarbonsäuren (z. B. Oxalursäure, Succinursäure, Succinyldiharnstoff) 64
- Harnstoffderivate der Kohlensäure (Allophansäure, Biuret, Carbonyldiurethan usw.) . . 69
- Harnstoffderivate von anorganischen Säuren 73
- O-Alkylierte Isoharnstoffe (z. B. O-Methyl-isoharnstoff, O-Methyl-isobiuret) 73
- Cyanamid und N-Acylderivate 74
- Guanidin und Säurederivate (z. B. Monoacetylguanidin, Dicyandiamidin, Dicyandiamid) . 82
- Hydroxylaminderivate der Kohlensäure (z. B. Acethydroxamsäurecarbonsäureäthylester, N-Oxy-urethan, Oxyharnstoff, Isooxyharnstoff. Nitrosoformamidoxim, Chlornitroformaldoxim) 94
- Carbhydrazidsäure 98
- Semicarbazid 98
- In der Amidgruppe substituierte Semicarbazide (z. B. Aminobiuret, Aminodicyandiamidin) . 100
- Semicarbazone von Monooxoverbindungen (z. B. Acetaldehydsemicarbazon, Acetonsemicarbazon, Mesityloxydsemicarbazon, Semicarbazone des Citrals, Semicarbazon des Pseudojonons) 101
- Semicarbazone von Polyoxoverbindungen (z. B. Glyoxal-bissemicarbazon, Isonitrosoacetonsemicarbazon, Diacetyl-monosemicarbazon, Diacetyl-bis-semicarbazon) 109
- Semicarbazone von Oxyoxoverbindungen (z. B. Acetolsemicarbazon, l-Arabinose-semicarbazon, d-Glykose-semicarbazon) 112

Seite
Semicarbazidderivate von Carbonsäuren (z. B. Acetylsemicarbazid, Dicyansemicarbazid, Dicyan-disemicarbazid, Hydrazoformamid) 115
Sonstige Hydrazinderivate der Kohlensäure (z. B. Aminoguanidin, Acetaldehyd-guanylhydrazon, Glykoseguanylhydrazon, Hydrazodicarbonamidin, Hydrazodicarbonamidmonoxim, Isocyantetrabromid, Aminoazaurolsäure, Kohlensäuredihydrazid, Hydrazin-N.N′-dicarbonsäure-amid-hydrazid, N.N′-Diamino-guanidin, N.N′.N″-Triamino-guanidin) 117
Kohlensäurederivate des Diimids HN:NH und weiterer anorganischer Zweistickstoffverbindungen ($H_2N\cdot NO$ bezw. HN:N·OH usw.) (z. B. Azodicarbonsäure, Nitrosourethan, Nitrosoguanidin, N-Nitro-carbamidsäure, Nitroharnstoff, Nitroguanidin) 122
Kohlensäurederivate des Triazans, Triazens und des Stickstoffwasserstoffs (z. B. Triazandicarbonsäure-(1.3)-äthylester-amidin-sulfonsäure-(2), „Harnstoffazocyanid", Diazoguanidincyanid, Triazoameisensäureäthylester, Triazo-formamid, Allophansäureazid, Guanylazid, Carbazid) 127
Kohlensäurederivate des Phosphorwasserstoffs und des Arsenwasserstoffs 130

Schwefelanaloga der Kohlensäure und ihre Derivate

Anhydrid und Ester der Monothiokohlensäure 131
Sulfid und Persulfid aus Monothiokohlensäure-O-äthylester . 133
Methylmercaptantrisulfonsäure . 134
Kuppelungsprodukte aus Monothiokohlensäure bezw. Monothio-ortho-kohlensäure und Halogenwasserstoffen (z. B. Thiophosgen, Perchlor-dimethyldisulfid, Trichlormethylschwefelchlorid) 134
Monothiocarbamidsäure und Derivate (z. B. Monothiourethan, Monothioallophansäure-S-äthylester) 136
Rhodanwasserstoffsäure 140
Additionelle Verbindungen der Rhodanwasserstoffsäure . . . 148
Metallrhodanide 149
Guanidiniumrhodanid 169
Umwandlungsprodukte und Derivate der Rhodanwasserstoffsäure, deren Konstitution unbekannt oder nicht sicher bekannt ist (z. B. Melam, Melem, Melon, Cyamelon, Kanarin, Thionyldirhodanid bezw. Thionylbisthiocarbimid) 169
N-Derivate des Thiocarbimids R·N:CS (z. B. Methoxymethylsenföl, Acetyl-isothiocyanat, Senfölameisensäureäthylester). 173
S-Derivate der Rhodanwasserstoffsäure R·S·CN (z. B. Äthylrhodanid, Allylrhodanid, Propargylrhodanid, Äthylenrhodanid, Methylenrhodanid, Rhodanacetaldehyd, Rhodanaceton, Cyansulfid) 175
Thioharnstoff 180
Additionelle und salzartige Verbindungen des Thioharnstoffs . 184
Umwandlungsprodukte unsicherer Konstitution aus Thioharnstoff 190
N-substituierte Thioharnstoffe (z. B. Acetylthioharnstoff, Thioallophansäureäthylester, Thiobiuret, Thiodicyandiamidin, Dithioallophansäureäthylester) . 190
S-substituierte Isothioharnstoffe (z.B. S-Methyl-isothioharnstoff, S-Allyl-isothioharnstoff, S.S-Äthylen-diisothioharnstoff, S-Acetyl-isothioharnstoff, Isothioallophansäureäthylester, Bis-[aminoiminomethyl]-disulfid) 192
Hydrazinderivate der Monothiokohlensäure (z. B. Thiosemicarbazid, Thiokohlensäuredihydrazid) 195
Dithiokohlensäure 197
Schwefelkohlenstoff sowie seine additionellen Verbindungen u. Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution 197
Ester der Dithiokohlensäure (z. B. Methylxanthogensäure, Äthylxanthogensäure, Äthylxanthogensäure-methylester, Methylxanthogensäure-äthylester, Äthylxanthogensäure-äthylester, Dithiokohlensäure-S.S′-diäthylester, Allylxanthogensäure, Äthylxanthogensäure-acetolester 208
Anhydride aus Dithiokohlensäure und Carbonsäuren 213
Persulfide aus Dithiokohlensäure-O-alkylestern (z. B. Bis-methylxanthogen) 214
Kuppelungsprodukte aus Dithiokohlensäure bezw. Dithioortho-

Seite

kohlensäure und Halogenwasserstoffsäure (z. B. Chlordithioameisensäure-äthylester, Perchlordithioameisensäure-methylester, Dichlor-bis-äthylsulfonmethan) 214
Dithiocarbamidsäure und Derivate (z. B. N-Cyan-dithiocarbamidsäure, Trithioallophansäure, Dithiourethan, Thiuramsulfid, Thiuramdisulfid, Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-imid, S.S'-Dimethyl-isothiuramdisulfid) 216
Dithiokohlensäurehydrazid . . 221
Trithiokohlensäure und Tetrathiokohlensäure bezw. ihre Derivate 221

Selenanaloga und Telluranaloga der Kohlensäure bezw. ihre Derivate.

Selencyansäure usw. 225

Glykolsäure 228
Schwefelanaloga der Glykolsäure (z. B. Thioglykolsäure, Dimethylthetin, Rhodanessigsäure) . 244
Selencyan-essigsäure usw. . . . 260
d-Milchsäure 261
l-Milchsäure 266
dl-Milchsäure 268
Hydracrylsäure 295
Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_3$ (Oxybuttersäuren, Oxy-isobuttersäuren) 301
Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_3$ (Oxy-n-valeriansäuren, Oxy-methylbuttersäuren, α-Äthyl-hydracrylsäure, Oxy-isovaleriansäuren, Oxypivalinsäure) 320
Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_3$ (z. B. Leucinsäure) 332
Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_3$ . . . 342
Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_3$ . . . 348
Oxy-carbonsäuren $C_9H_{18}O_3$ . . . 354
Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{20}O_3$ . . 356
Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{22}O_3$ . . 359
Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{24}O_3$ . . 360
Oxy-carbonsäure $C_{13}H_{26}O_3$ . . . 361
Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{28}O_3$ . . 361
Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{30}O_3$ . . 361
Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_3$ . . 362
Oxy-carbonsäure $C_{17}H_{34}O_3$ . . . 364
Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_3$ (z. B. Oxy-stearinsäuren) 364
Oxy-arachinsäure $C_{20}H_{40}O_3$ . . . 367
Oxy-carbonsäure $C_{21}H_{42}O_3$ . . . 368
Oxy-behensäuren $C_{22}H_{44}O_3$ . . . 368
Oxy-carbonsäuren $C_{25}H_{50}O_3$ usw. 369

b) **Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . 369
Oxy-carbonsäuren $C_3H_4O_3$ . . . 369
Oxy-carbonsäuren $C_4H_6O_3$ (z. B. Vinylglykolsäure, Oxy-crotonsäuren) 370
Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_3$ . . . 377
Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$ . . . 379
Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$ . . . 380
Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$ . . . 382
Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$ . . . 383
Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$ (z. B. Oxydihydrogeraniumsäuren) . 384
Oxydihydro-α-methyl-geraniumsäure $C_{11}H_{20}O_3$ 385
Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$ . . 385
Oxylycopodiumölsäure $C_{16}H_{30}O_3$. 385
Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$ (z. B. Ricinolsäure, Ricinelaidinsäure, Ricinsäure) 385
Oxy-carbonsäure $C_{22}H_{42}O_3$ . . . 389

c) **Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . 390
Oxytetrolsäure 390
α-Oxy-diallylessigsäure 390
γ-Oxy-γ.γ-diallyl-buttersäure . . 391
γ-Oxy-α.β-diäthyl-γ.γ-diallyl-buttersäure 391
Ricinstearolsäure 391

d) **Oxy-carbonsäure** $C_nH_{2n-6}O_3$ . . . 392
α-Oxy-citrylidenessigsäure . . . 392

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) **Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n}O_4$ 392
Oxy-carbonsäuren $C_3H_6O_4$ (z. B. Glycerinsäuren) 392
Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_4$ (z. B. Dioxybuttersäuren) 398
Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_4$ (z. B. Dioxy-n-valeriansäuren, Dioxypivalinsäure) 400
Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_4$ . . . 401
Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_4$ . . . 403
Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_4$ . . . 403
Oxy-carbonsäuren $C_9H_{18}O_4$ . . . 404
Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{20}O_4$ . . 405
Oxy-carbonsäure $C_{11}H_{22}O_4$ . . . 405
Aleuritinsäure $C_{13}H_{26}O_4$ 405
Ipurolsäure $C_{14}H_{28}O_4$ 405
Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_4$ . . 405
Dioxydihydroasellinsäure $C_{17}H_{34}O_4$ 406
Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_4$ (z. B. Dioxystearinsäuren) 406
Dioxygadinsäure $C_{20}H_{40}O_4$ . . . 410
Dioxybehensäuren $C_{22}H_{44}O_4$ . . 410
Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$ 411

b) **Oxy-carbonsäure** $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . 411

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) **Oxy-carbonsäuren** $C_nH_{2n}O_5$ 411
Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_5$ (z. B. Erythronsäuren, Threonsäuren usw.) 411

Seite

Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_5$ . . . 413
Digitoxonsäure $C_6H_{12}O_5$ 413
Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_5$ . . . 413
Trioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_5$ . . 414
Trioxystearinsäuren $C_{18}H_{36}O_5$ . . 414

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ . . . 414
Tartronsäure 415
Äpfelsäuren 417
Crassulaceenäpfelsäure 440
Isoäpfelsäuren 440
Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_5$ (z. B. Citramalsäure, Itamalsäure) . 442
Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_5$ . . . 448
Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_5$ . . . 453
Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_5$ . . . 458
Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_5$ . . . 463
Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_5$ . . 465
Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_5$ . . 466
Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_5$ . . 467
Oxy-hexadecan-dicarbonsäure $C_{18}H_{34}O_5$ 467

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$ . . . 468
Oxy-carbonsäuren $C_4H_4O_5$ . . . 468
Oxy-carbonsäuren $C_5H_6O_5$ . . . 470
Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_5$ . . . 471
Diaterebilensäure $C_7H_{10}O_5$ . . . 472

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ . . . 472

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_6$ (Pentonsäuren) 472
Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_6$ (Ribonsäure, Arabonsäuren, Xylonsäuren, Lyxonsäure, Apionsäure) 472
Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_6$ (z. B. Rhamnonsäure, Isorhodeonsäure, Isorhamnonsäure, Fuconsäure, Rhodeonsäure, Metasaccharinsäure, „Saccharinsäure", Isosaccharinsäure, Parasaccharinsäure 476
Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_6$ . . . 480
Oxy-carbonsäure $C_8H_{16}O_6$ . . . 481
Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_6$ . . 481

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_6$ . . . 481
d-Weinsäure 481
Salze der d-Weinsäure (Metall-d-tartrate) 492
Tartrate organischer Verbindungen 506
Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus d-Weinsäure 507
Funktionelle Derivate der d-Weinsäure 508
l-Weinsäure 520
Traubensäure 522
Mesoweinsäure 528
Isoweinsäure 531

Seite

Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_6$ (z. B. Dioxyglutarsäuren, Itaweinsäure) 531
Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_6$ . . . 533
Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_6$ . . . 535
Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_6$ . . . 536
Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_6$ . . . 538
Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_6$ . . 539
Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_6$ 540

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$ . . . 540
Dioxymaleinsäure 540
Dioxyfumarsäure 541

5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_7$ 542
Glykonsäuren 542
Gulonsäuren 546
Talonsäure 546
Mannonsäuren 547
Idonsäuren 548
Galaktonsäuren 549
Rhamnohexonsäuren 550
Fucohexonsäure 551
Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_7$ . . . 551

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$ . . . 552
Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_7$ (z. B. Trioxyglutarsäuren) 552
Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_7$ (Trioxyadipinsäuren, Saccharonsäure, Parasaccharonsäure) . . 554
Trioxy-pentan-dicarbonsäure $C_7H_{12}O_7$ 555

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_7$ . . . 555
Oxy-carboxy-bernsteinsäure . . 555
Isocitronensäure 555
Citronensäure 556
Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_7$ usw. . 570

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$ . . . 572

6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_8$ 572
Glykoheptonsäuren 572
Mannoheptonsäuren 573
Galaheptonsäuren 574
Fructoheptonsäure 575
Rhamnoheptonsäure 575
Hexaoxystearinsäuren 576

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_8$ . . . 576
Alloschleimsäure 576
Taloschleimsäuren 576
Zuckersäuren 577
Mannozuckersäuren 580
Idozuckersäuren 581
Schleimsäure usw. 581

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_8$ (z. B. Desoxalsäure, Oxycitronensäure) . 586

Seite

7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_9$ (z. B. Glykooctonsäure, Rhamnooctonsäure) 588

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_9$ (z. B. Glykopentaoxypimelinsäure) . . . 589

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_9$ . . . 590

8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_{10}$ . . . 591

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_{10}$ . . 591

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_{10}$ . . 591

9. Oxy-carbonsäuren mit 13 Sauerstoffatomen.

Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_{13}$ 592

M. Oxo-carbonsäuren.

Nomenklatur 592

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . 593
- Glyoxylsäure 594
- Brenztraubensäure 608
- Formylessigsäure 626
- Propionylameisensäure 629
- Acetessigsäure 630
- Acetessigsäurederivate, die lediglich durch Veränderung der Carbonylfunktion entstanden sind (z. B. [Carbaminylimino]-buttersäure) 631
- Acetessigsäurederivate, die durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxyl- und Carbonylfunktion) entstanden sind (z. B. Acetessigsäureäthylester, Iminobuttersäureäthylester) . 632
- Substitutionsprodukte der Acetessigsäure 662
- Abkömmlinge der Thioacetessigsäure 666
- β-Formyl-propionsäure 667
- α-Formyl-propionsäure 668
- Oxo-carbonsäuren $C_5H_8O_3$ (z. B. Lävulinsäure) 669
- Oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$ . . . 684
- Oxo-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$ . . . 697
- Oxo-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$ . . . 703
- Oxo-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$ . . . 712
- Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$ . . 718
- Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_3$ . . 722
- Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$ . . 723
- Oxo-carbonsäuren C[illegible]H[illegible]O_3 723
- Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{30}O_3$ . . 724
- Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$ (z. B. Ketostearinsäuren) 724
- Dioctylacetessigsäure $C_{20}H_{38}O_3$. 725
- Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{42}O_3$ . . 726

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . 726
- Ketencarbonsäure $C_3H_2O_3$ . . . 726
- Maleinaldehydsäure $C_4H_4O_3$ (Mucochlorsäure, Mucobromsäure) 727
- Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_3$ . . . 731
- Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_3$ . . . 735
- Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$ . . . 737
- Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_3$ . . . 739
- Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_3$ . . . 739
- Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$ . . 740
- Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$ . . 741

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$ . . . 741

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ . . . 742

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . 742
- Dioxopropionsäure $C_3H_2O_4$ . . . 742
- Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_4$ (z. B. Dioxobuttersäure) 743
- Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_4$ . . . 747
- Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_4$ (z. B. Diacetessigsäure) 750
- Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_4$ . . . 753
- Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ . . . 755
- Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_4$ . . . 758
- Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$ . . 759
- α-Methyl-$\alpha.\varepsilon$-diacetyl-n-capronsäure $C_{11}H_{18}O_4$ 761
- Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{32}O_4$ . . 761
- Dioxobehensäure $C_{22}H_{40}O_4$ . . . 762

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . 762
- Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_4$ . . . 762
- $\alpha.\delta$-Dioxo-β-amylen-α-carbonsäure $C_6H_6O_4$ 763
- Mesityloxydoxalsäuren $C_8H_{10}O_4$. 763
- Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$ . . 765

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$ . . . 766
- Mesoxalsäure und Derivate . . 766
- Oxalessigsäure und Derivate . . 777
- Formylmalonsäure 786
- Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_5$ (z. B. Acetondicarbonsäuren) 789
- Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_5$ (z. B. Acetylbernsteinsäure) 790
- Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_5$ (z. B. Hydrochelidonsäure, Acetylglutarsäuren) 804
- Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_5$ . . . 813
- Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_5$ . . . 816
- Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_5$ . . 819

Seite
Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_5$ . . 820
Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_5$ usw. 822

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ . . . 824
Oxo-glutaconsäure 824
Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_5$ . . . 824
Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_5$ . . . 826
Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_5$ . . . 827
Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_5$ usw. 828

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$ . . . 829

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$ . . . 830
Dioxobernsteinsäure (Dioxyweinsäure) 830
Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_6$ . . . 834
Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_6$ (z. B. Ketipinsäure) 834
Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_6$ . . . 837
Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_6$ (z. B. Diacetylbernsteinsäure) . . . 838
Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_6$ . . . 843
Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$ . . 844
Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$ usw. 846

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$ . . . 849

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$ . . . 849
Oxalmalonsäure $C_5H_4O_7$ 849
Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_7$ (z. B. Acetontricarbonsäure) 851
Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_7$ . . . 854
Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_7$ . . . 855
Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_7$ . . . 857
Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_7$ . . 858
Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_7$ . . 859

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$ . . . 859
Xanthochelidonsäure $C_7H_6O_7$ . . 859
Acetaconitsäure $C_8H_8O_7$ usw. . 860

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$ . . 861

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$ 861

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_9$ . . . 863
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_9$ . . 863

8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$ . . . 864

9. Oxo-carbonsäure mit 11 Sauerstoffatomen.

δ-Oxo-butan-α.β.β.γ.δ-pentacarbonsäure $C_9H_8O_{11}$ 869

N. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$. 869
Oxy-oxo-carbonsäuren $C_3H_4O_4$. 869
Oxy-oxo-carbonsäuren $C_4H_6O_4$. 870
Oxy-oxo-carbonsäuren $C_5H_8O_4$. 872
Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_4$. 873
Oxy-oxo-carbonsäuren $C_7H_{12}O_4$ usw. 874

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$. 876
α-Oxy-β-formyl-acrylsäure . . . 876
Oxy-oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_4$ (z. B. α-[Oxymethylen]-acetessigsäure) 877
β-Oxy-α-acetyl-crotonsäure $C_6H_8O_4$ 881

2. Oxy-oxo-carbonsäure mit 5 Sauerstoffatomen.

α.γ-Dioxy-acetessigsäure $C_4H_6O_5$ 882

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$ . . 882

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$. 883
Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_7$ (z. B. Glykuronsäure) 883

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$. 887
c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$. 887

5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_8$. 887
b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_8$. 887
c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$. 888

Alphabetisches Register für Bd. III 889
Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze 937

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, JULIUS SPRINGER)	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. Heidelberg. Bd. I bis IV (1848—1870) und Supplementband I bis II (1867—1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an.	
Grh.	GERHARDT, Traité de Chimie Organique. 4 Bände. Paris (1853—1856)	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. Tl. I bis V. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	52, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
äther.	= ätherisch
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
Anm.	= Anmerkung
asymm.	= asymmetrisch
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
bezw.	= beziehungsweise
D	= Dichte
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	= Einwirkung
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
i. D.	= im Dampf
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
m-	= meta-
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
opt.-akt.	= optisch aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
%	= Prozent
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
s.	= siehe
S.	= Seite
sek.	= sekundär
s. o.	= siehe oben
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
s. u.	= siehe unten
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer (vgl. Bd. I, S. XXIV)
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wässerig
Zers.	= Zersetzung

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ERSTE ABTEILUNG.

ACYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

IV. Carbonsäuren.

(SCHLUSS.)

L. Oxy-carbonsäuren.

Nomenklatur. Die Oxy-carbonsäuren (häufig schlechthin „Oxysäuren" genannt vereinigen in sich die Funktionen von Alkoholen und von Säuren; sie können demnach als „Alkoholsäuren" oder nach der Genfer Nomenklatur als „. . . . olsäuren" bezeichnet werden.

Die rationelle Benennung der einzelnen Glieder ergibt sich aus den Bd. I, S. 268 und Bd. II, S. 1 für die Benennung der reinen Alkohole und der reinen Carbonsäuren mitgeteilten Gebräuchen. Die folgenden Beispiele erläutern verschiedene Möglichkeiten:

$HO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Oxy-essigsäure, Oxy-methan-carbonsäure, Äthanolsäure;

$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$: $\alpha.\beta$-Dioxy-buttersäure, $\alpha.\beta$-Dioxy-propan-α-carbonsäure, Butandiol-(2.3)-säure-(1);

$(CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H$: α-Oxy-isobuttersäure, β-Oxy-propan-β-carbonsäure, 2-Methyl-propanol-(2)-säure-(1);

$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$: α-Oxy-α-methyl-β-allyl-propionsäure, β-Oxy-ε-hexylen-β-carbonsäure, 2-Methyl-hexen-(5)-ol-(2)-säure-(1);

$HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Oxy-bernsteinsäure, α-Oxy-äthan-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure, Butanol-disäure.

Für viele Oxysäuren hat man sehr gebräuchliche Trivialnamen zur Verfügung. Einige besonders wichtige sind im folgenden zusammengestellt:

$HO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Glykolsäure,
$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$: Milchsäure (gewöhnliche Milchsäure),
$HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Hydracrylsäure,
$HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$: Glycerinsäure,
$HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$: Tartronsäure,
$HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Äpfelsäure,
$HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$: Weinsäure,
$HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Citronensäure.

Die hier mit aufgeführten Namen „Glykolsäure" und „Glycerinsäure" erinnern an die mehrwertigen Alkohole „Glykol" und „Glycerin", als deren Oxydationsprodukte die so benannten Säuren erscheinen. In ähnlicher Weise bezeichnet man die hydroxylreichen einbasischen Säuren, welche aus den aldehydischen Zuckerarten (Aldosen, s. Bd. I, S. 815) durch Oxydation unter Wahrung des gesamten Kohlenstoff-Skeletts hervorgehen, im Anklang an die Trivialnamen der Aldosen, z. B.:

$HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$: Arabonsäure, Ribonsäure, Xylonsäure, Lyxonsäure (je nach der sterischen Konfiguration).

Insgesamt kann man diese den Zuckerarten entsprechenden Polyoxy-monocarbonsäuren „Aldonsäuren" nennen und als Pentonsäuren, Hexonsäuren voneinander unterscheiden, je nachdem sie zu Aldopentosen oder Aldohexosen gehören.

Die oben aufgeführten Trivialnamen bieten bequeme Ausgangspunkte für die Bildung sehr übersichtlicher, halbrationeller Namen, z. B.:

$(C_2H_5)(CH_3)C(OH)\cdot CO_2H$: Methyl-äthyl-glykolsäure,
$CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$: α-Methyl-β-allyl-milchsäure,
$(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)(CO_2H)_2$: Isopropyl-tartronsäure.

Durch anhydrosynthetische Vereinigung der Oxysäuren mit Alkoholen können drei Arten von Verbindungen (Äthersäuren, Ester,Ätherester) entstehen, die für den einfachsten Fall durch die folgenden Formeln dargestellt werden:

$CH_2\cdot O\cdot CH_3$ $CO\cdot OH$	$CH_2\cdot OH$ $CO\cdot O\cdot CH_3$	$CH_2\cdot O\cdot CH_3$ $CO\cdot O\cdot CH_3$
Methyläther-glykolsäure, Methoxy-essigsäure	Glykolsäure-methylester, Oxy-essigsäure-methylester	Methyläther-glykolsäure-methylester, Methoxy-essigsäure-methylester.

Es ist vorgeschlagen worden, die in alkoholische Hydroxyle eingetretenen Alkyle durch ein an den Namen des Radikals angehängtes „o" zu kennzeichnen (Anschütz, *A.* **306**, 28 Anm.); hiernach kann man z. B. die erste der oben formulierten Verbindungen „Methyloglykolsäure" nennen.

Durch anhydrosynthetische Reaktion zwischen alkoholischem Hydroxyl der Oxysäuren selbst und ihrem Carboxyl entstehen innere Anhydride, und zwar von zweierlei Art:

a) Unter Zusammentritt zweier Moleküle der Oxysäure, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CO \\ CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix} \text{ aus } \begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH) \\ CO\cdot OH \end{matrix};$$

b) innerhalb eines Moleküls, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix} \text{ aus } \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ OH \quad CO\cdot OH \end{matrix}.$$

Die Anhydride der ersten Art bilden sich nur aus α-Oxysäuren und werden nach ihrem bekanntesten (oben sub a formulierten) Beispiel mit dem Klassennamen „Lactide" belegt.

Anhydride der zweiten Art bilden sich allgemein aus γ- und δ-Oxysäuren, in einigen Fällen auch aus β- und ε-Oxysäuren. Sie heißen Lactone und werden je nach der gegenseitigen Stellung der zur Anhydrisierung dienenden Gruppen als β-, γ- etc.-Lactone voneinander unterschieden. Die Namen der einzelnen Lactone bildet man gewöhnlich im Anklang an die Trivialnamen der zugrunde liegenden Fettsäuren, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ O\text{———————}\rfloor \end{matrix}, \quad \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ O\text{———————————}\rfloor \end{matrix}$$

γ-Valerolacton δ-Valerolacton

Nach der Genfer Nomenklatur werden die Lactone durch Anhängung der Silben „*olid*" (abgekürzt aus .... olsäure-anhydrid) an den Namen des Stammkohlenwasserstoffs bezeichnet, z. B.:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix} : \text{2-Methyl-pentanolid-(2.5).}$$

Aus Oxy-polycarbonsäuren können durch intramolekulare Anhydrisierung Lactoncarbonsäuren, oder, wie man gewöhnlich kürzer sagt, Lactonsäuren entstehen, z. B.:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-CH\cdot CO\cdot OH \\ O-CO \end{matrix} \text{ aus } \begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}CH\cdot CO\cdot OH \\ OH \quad CO\cdot OH \end{matrix}.$$

Lactide, Lactone und Lactonsäuren sind heterocyclische Verbindungen und dementsprechend (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 2) nicht anschließend an die zugehörigen Oxysäuren behandelt, sondern in der dritten Abteilung an den Stellen eingeordnet, an welche sie ihren Formeln nach gehören.

Die Nitrile von Oxysäuren werden häufig mit dem Klassennamen „Cyanhydrine" belegt (analog „Halohydrine", vgl. Bd. I, S. 271). Insbesondere verwendet man diese Bezeichnung für α-Oxy-säurenitrile, die durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aldehyde oder Ketone entstehen, und bildet für sie auch Einzelnamen, welche diese Beziehung zu Aldehyden oder Ketonen der nächstniederen Kohlenstoffreihe erläutern, z. B.:

$(CH_3)_2C(OH)\cdot CN$: Aceton-cyanhydrin.

Die Benennung der Schwefelverbindungen, welche den Oxysäuren entsprechen — Mercaptansäuren, Sulfhydryl-carbonsäuren —, erhellt aus den folgenden Beispielen:

$HS\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Thioglykolsäure,
Mercapto-essigsäure,
Sulfhydryl-essigsäure,
Äthanthiol-(2)-säure-(1);

$CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$: Thiomilchsäure,
α-Mercapto-propionsäure,
Propanthiol-(2)-säure-(1).

Unter den Abkömmlingen der Mercaptansäuren sind diejenigen hervorzuheben, in denen der Schwefel nach Art der Sulfonium-Verbindungen (vgl. Bd. I, S. 271) vierwertig mit 2 Alkylen, einem Säurerest (carboxyliertem Alkyl) und einem anorganischen elektronegativen Bestandteil verbunden ist. Man nennt sie „Thetin-Verbindungen", z. B.:

$(CH_3)_2S(Br)\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Dimethyl-thetinhydrobromid.

Die Thetin-hydroxyde verwandeln sich unter intramolekularer Wasser-Abspaltung in cyclische Anhydride — die Thetine selbst, z. B.:

$\begin{matrix}(CH_3)_2S\text{—}CH_2\\ |\quad\quad |\\ O\text{—}CO\end{matrix}$: Dimethyl-thetin;

der Name „Thetin" ist aus den Worten „Thio" und „Betain" zusammengezogen und soll die Analogie mit den Betainen (Anhydriden von *N*-peralkylierten Aminosäuren, Syst. No. 361) andeuten. Da die Molekulargröße und damit die Ringweite der Thetine nicht feststeht, lassen sie sich nicht als heterocyclische Verbindungen in der dritten Abteilung an eine einwandfreie Stelle bringen; sie sind im Anschluß an ihre Hydroxyde als Umwandlungsprodukte behandelt (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 2).

1. Oxy-carbonsäuren mit drei Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$.

Vergleichende Untersuchungen über die Bildung von α-Alkyloxy-säureestern $X\cdot O\cdot C(a.b)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ aus Natriumalkylaten $X\cdot ONa$ und α-Brom-fettsäureestern $BrC(a.b)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$: Bischoff, *B.* **32**, 1953.

Die elektrische Leitfähigkeit von α-Oxysäuren wird durch Zusatz von Borsäure erhöht, während Borsäure einen solchen Einfluß bei Oxysäuren mit anderer Stellung des alkoholischen Hydroxyls und bei Carbonsäuren ohne alkoholisches Hydroxyl nicht ausübt (Magnanini, *G.* **22** I, 541; **23** I, 242).

Die α-Oxysäuren geben mit einer verd. Eisenchlorid-Lösung eine intensive Gelbfärbung (Berg, *Bl.* [3] **11**, 883).

Vergleichende Untersuchung über die Geschwindigkeit der Lacton-Bildung bei verschiedenen γ-Oxysäuren: Hjelt, *B.* **24**, 1236.

1. Kohlensäure $CH_2O_3 = HO\cdot CO\cdot OH$. Kohlensäure gehört ihrer empirischen Formel nach in die Reihe der Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$. Auch auf Grund ihrer Strukturformel $HO-CO\cdot OH$ kann man sie als einfachste Oxysäure (Oxy-ameisensäure) betrachten. Doch darf man nicht übersehen, daß ihre beiden Hydroxyle gleichartig gebunden sind, während das Verhalten der

wahren Oxysäuren gerade durch die Unterschiede zwischen alkoholischem Hydroxyl und Säurehydroxyl wesentlich beeinflußt wird.

Über Kohlensäure selbst, ihre Metallsalze und ihr Anhydrid (Kohlendioxyd) s. die Handbücher der anorganischen Chemie. In unserem Werke werden nur die Abkömmlinge der Kohlensäure (außer ihren Metallsalzen und außer ihrem Anhydrid) behandelt, wobei die Einordnung der einzelnen Derivate nach den allgemeinen Regeln unserer Systematik (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 18) erfolgt.

Ester der Kohlensäure.

Monomethylester der Kohlensäure, Monomethylcarbonat, Methylkohlensäure $C_2H_4O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus flüssigem Kohlendioxyd und absolutem Methylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). Das Natriumsalz entsteht bei der Elektrolyse von gut gekühlter Natriummethylatlösung unter Anwendung von Platinelektroden (SZILÁRD, *Z. El. Ch.* **12**, 394). Das Kaliumsalz scheidet sich aus bei der Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absolutem Methylalkohol bei Anwendung von Platinelektroden (HABERMANN, *M.* **7**, 549). — Monomethylcarbonat bildet bei —79° eine gallertartige Masse, die bei —57° bis —60° schmilzt (HE., SEI., *B.* **31**, 3001). — $NaC_2H_3O_3$. Krystalle, in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol mäßig löslich (SZI., *Z. El. Ch.* **12**, 394). — $KC_2H_3O_3$. Nädelchen (HA., *M.* **7**, 545). — $Mg(C_2H_3O_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die methylalkoholische Lösung von Magnesiummethylat (SZARVASY, *B.* **30**, 1836). Weißes amorphes Pulver. Leicht löslich in Methylalkohol. Gibt mit Wasser Magnesiumdicarbonat und Methylalkohol. Wird von Schwefeldioxyd in methylschwefligsaures Magnesium übergeführt (SZA.).

Dimethylester, Dimethylcarbonat $C_3H_6O_3 = CO(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Bleioxyd (COUNCLER, *B.* **13**, 1698). Beim Behandeln von Chlorameisensäuremethylester mit Natriummethylat (SCHREINER, *J. pr.* [2] **22**, 357). Aus dem Kondensationsprodukt von Pyridin mit Chlorameisensäuremethylester durch Behandlung mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 118566; *C.* **1901** I, 712). Durch Einw. des Additionsproduktes aus Pyridin und Kohlenoxychlorid auf Methylalkohol (B. & Co., D. R. P. 117625; *C.* **1901** I, 428). — Erstarrt unter 0° zu eisähnlichen Krystallen, die bei +0,5° schmelzen (RÖSE, *A.* **205**, 231). Kp: 90,6° (korr.) (R.); Kp_{760}: 89,70° (LUGININ, *A. ch.* [7] **13**, 333); Kp_{732}: 91° (SCHREINER, *J. pr.* [2] **22**, 357). D^{17}: 1,065 (R.); D^{22}: 1,069 (COU.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (COU.). Verdampfungswärme: LU., *A. ch.* [7] **13**, 359. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Dimethylcarbonat: 339,691 Cal. (LU., *A. ch.* [6] **8**, 134), 343,9 Cal. (SUBOW, Ж. **30**, 926; *C.* **1899** I, 586); für dampfförmiges Dimethylcarbonat: 354,7 Cal. (SUBOW), 357,57 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 347). Spezifische Wärme: LU., *A. ch.* [7] **13**, 323.

Monoäthylester, Monoäthylcarbonat, Äthylkohlensäure $C_3H_6O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus flüssigem Kohlendioxyd und absolutem Äthylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). Das Natriumsalz erhält man durch Einleiten von Kohlendioxyd in Natriumalkoholat (BEILSTEIN, *A.* **112**, 124). Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von geschmolzenem Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol (DUMAS, PELIGOT, *A.* **35**, 284) oder beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine alkoholische Lösung von KSH oder von $KS\cdot C_2H_5$ (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 240). Das Kaliumsalz erhält man auch bei der Elektrolyse einer kalt gehaltenen Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absolutem Alkohol (HABERMANN, *M.* **7**, 543). Das Natriumsalz bildet sich bei der Elektrolyse von gut gekühlter Natriumäthylatlösung bei Anwendung von Platinelektroden (SZILÁRD, *Z. El. Ch.* **12**, 394). Das Natriumsalz entsteht auch beim Erhitzen von Kohlensäurediäthylester mit Natriumalkoholat auf 120° (GEUTHER, *J.* **1868**, 513). — Erstarrt bei —63° bis —67°; schmilzt bei —61° bis —57° (HE., SEI., *B.* **31**, 3001). — $NaC_3H_5O_3$ (BEI., *A.* **112**, 124; SZI., *Z. El. Ch.* **12**, 394). Krystalle. In Wasser sehr leicht, in Äthylalkohol wenig löslich (SZI.). — $KC_3H_5O_3$. Blättchen von alkalischer Reaktion (HA., *M.* **7**, 543). Löst sich mäßig leicht in absolutem Alkohol; unlöslich in Äther (HA.). Von Wasser wird es zerlegt in Alkohol und Kaliumdicarbonat (D., P.). Liefert beim Glühen brennbare Gase und ein mit Wasser mischbares Destillat (HA.). — $Mg(C_3H_5O_3)_2$. Entsteht bei der Elektrolyse einer gutgekühlten Natriumäthylat-Lösung unter Benutzung einer Magnesiumanode bei hoher Stromdichte (SZILÁRD, *Z. El. Ch.* **12**, 394). — $Ba(C_3H_5O_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine sehr konz. alkoholische Lösung von $Ba(O\cdot C_2H_5)_2$ (DESTREM, *A. ch.* [5] **27**, 10). Gelatinöser Niederschlag. Ist nach dem Trocknen amorph und durchsichtig. Wird von Wasser in Alkohol, Kohlendioxyd und Bariumcarbonat zerlegt (D.). — $(C_2H_5\cdot O)_2Al\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Aluminiumäthylat in Benzollösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **31**, 796; *C.* **1900** I, 585). Harte halbdurchsichtige Masse. Gibt beim Behandeln mit Wasser Kohlendioxyd ab.

Methyl-äthyl-ester, Methyläthylcarbonat $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Destillieren von methylkohlensaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL,

A. **79**, 91). Beim Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit Natriummethylat oder von Chlorameisensäuremethylester mit Natriumäthylat (SCHREINER, *J. pr.* [2] **22**, 354; vgl. RÖSE, *A.* **205**, 243) oder bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Methylalkohol oder von Chlorameisensäuremethylester auf Äthylalkohol, am besten bei niedriger Temperatur (R., *A.* **205**, 236, 241). — Erstarrt bei -16^0 und schmilzt dann bei $-14,5^0$ (R.). Kp: $109,2^0$ (korr.) (R.). D^{27}: 1,002 (R.).

Diäthylester, Diäthylcarbonat $C_5H_{10}O_3 = CO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf Silbercarbonat (CLERMONT, *A.* **91**, 376). Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Chlorcyan in etwas Wasser enthaltendem Alkohol, neben Chlorammonium (welches sich aus der Flüssigkeit in Krystallen ausscheidet), Carbamidsäureäthylester und wenig Äthylchlorid (WURTZ, *A.* **79**, 286). Nach MULDER (*R.* **5**, 83) entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf Alkohol kein Kohlensäurediäthylester. Aus Chlorameisensäureäthylester und Alkohol (BUTLEROW, *Z.* **1863**, 489). Diäthylcarbonat entsteht auch beim Glühen von äthylkohlensaurem Kalium mit ätherschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *J.* **1851**, 512). Orthoameisensäuretriäthylester wird vom Brom schon in der Kälte zerlegt unter Bildung von Diäthylcarbonat, Äthylformiat und Äthylbromid (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* **152**, 165). Bei der Einw. von Natrium, Kalium (ETTLING, *A.* **19**, 17; LÖWIG, WEIDMANN, *A.* **36**, 301; vgl. LÖWIG, *Ann. d. Physik*, **37**, 400), sowie von Natriumalkoholat oder Kaliumalkoholat (GEUTHER, *Z.* **1868**, 656; CRANSTON, DITTMAR, *Z.* **1870**, 4) auf Oxalsäurediäthylester in der Wärme. Als Nebenprodukt der Einw. von Dibrommalonsäurediäthylester auf Natriumäthylat (CURTISS, *Am.* **19**, 697). — *Darst.* Durch Eintropfen von Chlorameisensäureäthylester in eine verdünnte alkoholische Lösung von Natriumäthylat (SCHREINER, *J. pr.* [2] **22**, 353). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: $127-129^0$ (CURTISS, *Am.* **19**, 698), $125,8^0$ (korr.) (KOPP, *A.* **95**, 325), $126,7-127,2^0$ (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 421); Kp_{760}: $126,28^0$ (LUGININ, *Bl.* [3] **15**, 47); $Kp_{748,2}$: $126-126,4^0$ (BRÜHL, *A.* **203**, 23). D^0: 0,9998; D^{20}: 0,9780 (KOPP, *A.* **95**, 325); D^{20}_4: 0,9762 (BR., *A.* **203**, 24); D^4_4: 0,9929; D^{10}_{10}: 0,9868; D^{15}_{15}: 0,9819; D^{20}_{20}: 0,9774; D^{25}_{25}: 0,9730 (PE., *Soc.* **65**, 421). Brechungsvermögen: SCHRAUF, *J.* **1868**, 117. n^{20}_α: 1,38335; n^{20}_D: 1,38523; n^{20}_γ: 1,39321 (BR., *A.* **203**, 24). Verdampfungswärme: LUGININ, *Bl.* [3] **15**, 47; *A. ch.* [7] **13**, 358. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Diäthylcarbonat bei konstantem Druck: 642,250 Cal. (LU., *A. ch.* [6] **8**, 133), 653,8 Cal. (SUBOW, Ж. **30**, 926; *C.* **1899** I, 586), bei konstantem Volum: 653,2 Cal. (SUBOW); für dampfförmiges Diäthylcarbonat bei konstantem Druck: 668,3 Cal. (SU.), 674,10 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spezifische Wärme: LU., *A. ch.* [7] **13**, 322. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **65**, 421. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid Chlorameisensäureäthylester, Äthylchlorid und Phosphoroxychlorid (GEUTHER, RÖSE, *A.* **205**, 247). Liefert beim Erwärmen mit Brom Äthylbromid und Bromal, neben Kohlendioxyd (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* **152**, 167). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100^0 Carbamidsäureäthylester und bei 180^0 Harnstoff (NATANSON, *A.* **98**, 287). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat entsteht Kohlensäuredihydrazid $CO(NH\cdot NH_2)_2$ (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 57; *J. pr.* [2] **52**, 469). Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 120^0 entstehen Äther und äthylkohlensaures Natrium (GEUTHER, *Z.* **1868**, 658). Läßt sich durch Einw. von Isoamylmagnesiumbromid in Isocapronsäureäthylester überführen; analog verläuft die Reaktion mit anderen Alkylmagnesiumverbindungen (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **38**, 561). — $3C_5H_{10}O_3 + MgI_2$. Tafeln. Zersetzt sich bei 100^0 (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1841; **1907** I, 1736). — $C_5H_{10}O_3 + SbCl_5$. *B.* Aus Kohlensäurediäthylester und Antimonpentachlorid in stark gekühltem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* **35**, 1122). Nadeln. Ziemlich hygroskopisch.

Tetrachlordiäthylester der Kohlensäure, Tetrachlordiäthylcarbonat $C_5H_6O_3Cl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in Kohlensäurediäthylester, zuletzt bei $70-80^0$ (CAHOURS, *A.* **47**, 293). — Flüssig. Unlöslich in Wasser; nicht unzersetzt flüchtig.

Weitere Chlorderivate des Diäthylcarbonats s. S. 8.

Tetraäthylester der Orthokohlensäure, Tetraäthylorthocarbonat, Orthokohlensäureäthylester $C_9H_{20}O_4 = C(O\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einw. von Chlorpikrin auf Natriumalkoholat (BASSETT, *A.* **132**, 56). Aus Tetrabrommethan in wasserfreiem Äther mit bei 170^0 getrocknetem Natriumäthylat (PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 149). — *Darst.* Man übergießt 40 g Chlorpikrin mit 300 g absolutem Alkohol, erhitzt zum Kochen, trägt, in Portionen von $^1/_2$ g, 24 g Natrium ein, destilliert den Alkohol aus dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser, worauf sich der Ester als ölige Flüssigkeit oben abscheidet (BASSETT, *A.* **132**, 56). RÖSE (*A.* **205**, 250) läßt eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat in eine alkoholische Lösung von Chlorpikrin fließen, wobei anfangs bis zum Reaktionseintritt erwärmt werden muß. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: $158-159^0$ (BASSETT), $157-158^0$ (PONZIO); Kp_{28}: 68^0 (BRÜHL, *B.* **30**, 159). D: 0,925 (BASSETT). $D^{19,5}$: 0,9197 (BRÜHL, *B.* **30**, 159). $n^{18,5}_\alpha$: 1,39179; $n^{18,5}_D$: 1,39354; $n^{18,5}_\gamma$: 1,40151 (BRÜHL). — Be m [illegible]-

hitzen mit Borsäureanhydrid auf 100° entstehen Kohlensäurediäthylester und Borsäureester $B_4O_7(C_2H_5)_2$ (BA.). Brom wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Kohlensäurediäthylester, Äthylbromid und wenig Bromal (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* **152**, 166). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak Guanidin (HOFMANN, *A.* **139**, 114). Scheidet beim Kochen mit alkoholischem Kali Kaliumcarbonat ab (BA.). Reaktion mit Äthylmagnesiumjodid: TSCHITSCHIBABIN, *B.* **38**, 565. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid entsteht Orthobenzoesäuretriäthylester (T., *B.* **38**, 564).

Monopropylester der Kohlensäure, Monopropylcarbonat $C_4H_8O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus flüssigem Kohlendioxyd und absolutem Propylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). — Erstarrt bei —56°. F: —50°.

Methyl-propyl-ester der Kohlensäure, Methylpropylcarbonat $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methylalkohol auf Chlorameisensäurepropylester oder von Propylalkohol auf Chlorameisensäuremethylester, am besten bei ca. 6° (RÖSE, *A.* **205**, 236, 241). — Kp: 130,8° (korr.). D^{27}: 0,978.

Äthyl-propyl-ester der Kohlensäure, Äthylpropylcarbonat $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Mischung von Chlorameisensäureäthylester und Propylalkohol (PAWLEWSKI, *B.* **17**, 1606). — Flüssig. Kp: 145,6° (korr.). D_4^{20}: 0,9516.

Dipropylester der Kohlensäure, Dipropylcarbonat $C_7H_{14}O_3 = CO(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumpropylat auf Chlorameisensäurepropylester (RÖSE, *A.* **205**, 231). Aus Dipropyloxalat mit Natrium (CAHOURS, *J.* **1874**, 333). — Kp: 168,2° (korr.) (R.). D^{17}: 0,949 (R.); D^{22}: 0,968 (C.).

Tetrapropylester der Orthokohlensäure, Tetrapropylorthocarbonat, Orthokohlensäurepropylester $C_{13}H_{28}O_4 = C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Chlorpikrin und Natriumpropylat (RÖSE, *A.* **205**, 252). — Kp: 224,2° (korr.). D^8: 0,911.

Äthyl-isopropyl-ester der Kohlensäure, Äthylisopropylcarbonat $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Natriumisopropylat (TAYLOR, *Soc.* **89**, 1262). — Kp_{200}: 92—94°; Kp_{760}: 130—134°.

Dibutylester der Kohlensäure, Dibutylcarbonat $C_9H_{18}O_3 = CO(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Butyljodid mit trocknem Silbercarbonat (LIEBEN, ROSSI, *A.* **165**, 112). — Kp_{740}: 207° (korr.). D^0: 0,9407; D^{20}: 0,9244; D^{40}: 0,9111.

Äthyl-sek.-butyl-ester der Kohlensäure, Äthyl-sek.-butyl-carbonat $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Methyläthylcarbinol (BAYER & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249). — Kp: 151—152°. — Gibt mit Ammoniak Carbamidsäure-sek.-butylester.

Di-sek.-butyl-ester der Kohlensäure, Di-sek.-butyl-carbonat $C_9H_{18}O_3 = CO[O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. Wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 178—180° (BAYER & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Methyl-isobutyl-ester der Kohlensäure, Methylisobutylcarbonat $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Methylalkohol auf Chlorameisensäureisobutylester oder von Isobutylalkohol auf Chlorameisensäuremethylester bei ca. 6° (RÖSE, *A.* **205**, 241). — Kp: 143,6° (korr.). D^{27}: 0,951.

Äthyl-isobutyl-ester der Kohlensäure, Äthylisobutylcarbonat $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylisobutylester (RÖSE, *A.* **205**, 241). — Kp: 160,1° (korr.). D^{27}: 0,931.

Diisobutylester der Kohlensäure, Diisobutylcarbonat $C_9H_{18}O_3 = CO[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Silbercarbonat mit Isobutyljodid (WURTZ, *A.* **93**, 119). Beim Kochen von Chlorameisensäureisobutylester mit etwas überschüssigem Isobutylalkohol (RÖSE, *A.* **205**, 232). — Kp: 190° (W.), 190,3° (korr.) (R.). D^{15}: 0,919 (R.).

Tetraisobutylester der Orthokohlensäure, Tetraisobutylorthocarbonat, Orthokohlensäureisobutylester $C_{17}H_{36}O_4 = C[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_4$. *B.* Bei der Einw. von Chlorpikrin auf Natriumisobutylat (RÖSE, *A.* **205**, 253). — Kp: 244,9° (korr.); D^8: 0,900 (R.).

Mono-tert.-butyl-ester der Kohlensäure, Mono-tert.-butyl-carbonat $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus flüssigem Kohlendioxyd und absolutem tert.-Butylalkohol (HEMPEL, SEIDEL, *B.* **31**, 3001). — Erstarrt bei —36°. F: —15° bis —10°.

Methyl-[methylpropylcarbin]-ester, Methyl-[methylpropylcarbin]-carbonat $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Methylpropylcarbinol (BAYER & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249). — Kp: 158° bis 162°.

Äthyl-[methylpropylcarbin]-carbonat $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 170—171° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[methylpropylcarbin]-ester, Bis-[methylpropylcarbin]-carbonat $C_{11}H_{22}O_3$ = $CO[O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Einw. des Additionsproduktes aus Pyridin und Kohlenoxychlorid auf Methylpropylcarbinol (B. & Co., D. R. P. 117625; *C.* **1901** I, 428). — Öl. Kp: 208—210° (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Äthyl-[diäthylcarbin]-ester, Äthyl-[diäthylcarbin]-carbonat $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_2H_5)_2$. Kp: 167—169° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[diäthylcarbin]-ester, Bis-[diäthylcarbin]-carbonat $C_{11}H_{22}O_3 = CO[O\cdot CH(C_2H_5)_2]_2$. Flüssig. Kp: 205—207° (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Äthyl-[methylisopropylcarbin]-carbonat $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 167—170° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[methylisopropylcarbin]-carbonat $C_{11}H_{22}O_3 = CO[O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Flüssig. Kp: 205—207° (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Äthyl-isoamyl-ester, Äthyl-isoamyl-carbonat $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureisoamylester und Äthylalkohol, oder aus Chlorameisensäureäthylester und Isoamylalkohol bei ca. 6° (Röse, *A.* **205**, 241). — Kp: 182,3° (korr.); D^{27}: 0,924. — Bildet mit Phosphorpentachlorid bei 100° Äthylchlorid, Phosphoroxychlorid und Chlorameisensäureisoamylester (R.).

Diisoamylester, Diisoamylcarbonat $C_{11}H_{22}O_3 = CO[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Einw. von Kalium oder Natrium auf trocknes Diisoamyloxalat (Bruce, *A.* **85**, 16). Durch Kochen von Chlorameisensäureisoamylester mit Isoamylalkohol (Röse, *A.* **205**, 232). — Kp: 226°; $D^{15,5}$: 0,9065 (Bruce). Kp: 228,7° (korr.); D^{15}: 0,912 (Röse).

Äthyl-[methylbutylcarbin]-ester, Äthyl-[methylbutylcarbin]-carbonat $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Methylbutylcarbinol (Bayer & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249). — Kp: 189—191°.

Bis-[methylbutylcarbin]-carbonat $C_{13}H_{26}O_3 = CO[O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. Flüssig. Kp: 239—240° (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Äthyl-[äthylpropylcarbin]-carbonat $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 185—186° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[äthylpropylcarbin]-carbonat $C_{13}H_{26}O_3 = CO[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. Flüssig. Kp: 233—234° (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Äthyl-[äthylisopropylcarbin]-carbonat $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 178—180° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[äthylisopropylcarbin]-carbonat $C_{13}H_{26}O_3 = CO[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Flüssig. Kp: 227—228° (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Äthyl-[methyl-sek.-butyl-carbin]-carbonat $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 183—186° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[methyl-sek.-butyl-carbin]-carbonat $C_{13}H_{26}O_3 = CO[O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. Kp: 228—230° (B. & Co., D. R. P. 120865; *C.* **1901** I, 1303).

Äthyl-[dipropylcarbin]-ester, Äthyl-[dipropylcarbin]-carbonat $C_{10}H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. Kp: 202—205° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[dipropylcarbin]-ester, Bis-[dipropylcarbin]-carbonat $C_{15}H_{30}O_3 = CO[O\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2]_2$. Flüssig. Kp: 260—265° (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* **1901** I, 1302).

Äthyl-[äthyl-isobutyl-carbin]-carbonat $C_{10}H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 194—196° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[äthyl-isobutyl-carbin]-carbonat $C_{15}H_{30}O_3 = CO[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Kp: 250—255° (B. & Co., D. R. P. 120865; *C.* **1901** I, 1303).

Äthyl-[methyl-diäthylcarbin-carbin]-ester, Äthyl-[methyl-α-äthylpropyl-carbin]-carbonat $C_{10}H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)_2$. Kp: 195—196° (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* **1901** II, 249).

Bis-[methyl-diäthylcarbin-carbin]-ester, Bis-[methyl-α-äthylpropyl-carbin]-carbonat $C_{15}H_{30}O_3 = CO[O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)_2]_2$. Kp: 249—250° (B. & Co., D. R. P. 120865; *C.* **1901** I, 1303).

Äthyl-isopropenyl-ester, Äthyl-isopropenyl-carbonat, Kohlensäure-äthyl-isoaceton-ester $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Zutröpfeln von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester zu 1 Mol.-Gew. „Natriumaceton" (s. Bd. I, S. 639) (Freer, *A.* **283**, 381; vgl. Bacon, Freer, *Am.* **38**, 376). — Kp: 129—130° (F.). — Verbindet sich mit Brom in der Kälte (F.). Wird von Barytwasser in Kohlendioxyd, Alkohol und Aceton zerlegt (F.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entstehen 2-Chlor-propen und Chlorameisensäureester (F.).

Äthyl-[isopropylidenisopropenyl]-carbonat, Kohlensäure-äthyl-isomesityloxydester $C_9H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C(:CH_2)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Äthyl-isopropenyl-carbonat usw. aus 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester und 1 Mol.-Gew. „Natriumaceton" (s. Bd. I, S. 639) (FREER, *A.* **283**, 389). — Kp_{30}: 114°. — Zerfällt mit verdünnter Salzsäure in Kohlendioxyd, Alkohol und Aceton (F.).

Dicarbonat des Äthylenglykols, Äthylendikohlensäure $C_4H_6O_6 = HO\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot OH$. *B.* Das Calciumsalz entsteht aus Äthylenglykol und Kohlendioxyd in Gegenwart von Calciumhydroxyd (SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 399). — $CaC_4H_4O_6$. Hygroskopische glasige Masse.

Äthylendikohlensäure-diäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Übergießen von Glykolnatrium $C_2H_4(ONa)_2$ mit einer ätherischen Lösung von Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* **226**, 82). — Flüssig. Kp: 225—227°. — Wird durch alkoholisches Kali verseift. Zerfällt bei längerem Kochen in Diäthylcarbonat und Äthylencarbonat $C_3H_4O_3$.

Äthylencarbonat $OC\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH_2}$ s. Syst. No. 2738.

Äthyl-[α-chlor-äthyl]-ester der Kohlensäure, α-Chlor-diäthylcarbonat $C_5H_9O_3Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorameisensäure-α-chlor-äthylester $ClCO_2\cdot CHCl\cdot CH_3$ mit Alkohol (MÜLLER, *A.* **258**, 54). — Flüssig. Kp: 158—160°. D_{15}^{15}: 1,136.

Äthyl-[α.β-dichlor-äthyl]-ester der Kohlensäure, α.β-Dichlor-diäthylcarbonat $C_5H_8O_3Cl_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[α.β-dichlor-äthyl]-ester und Alkohol (MÜLLER, *A.* **258**, 58). — Nach Äpfeln riechendes Öl. Kp: 195—196°.

Bis-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-ester der Kohlensäure, Bis-[α.β.β.β-tetrachloräthyl]-carbonat $C_5H_2O_3Cl_8 = CO(O\cdot CHCl\cdot CCl_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Chloral und 1 Mol.-Gew. Phosgen bei Gegenwart tertiärer Basen (mit Ausnahme von Pyridin) (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901** II, 69). — Schwach chloralähnlich riechende, krystallinische Masse. F: 64°. Kp_{11}: 170°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Äthyl-[acetylisopropenyl]-ester der Kohlensäure, Äthyl-[acetylisopropenyl]-carbonat $C_8H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben wenig Diacetessigsäureäthylester (s. Syst. No. 287) beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Kaliumacetylaceton in eine eiskalte Lösung von $1^1/_2$—2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (1 Tl.) in 4 Tln. Äther; nach mehrstündigem Stehenlassen kocht man 1—2 Stunden lang (CLAISEN, *A.* **277**, 179). — Öl. Kp_{18}: 124—126°; Kp: 221—226° (korr.) (geringe Zers.). D^{15}: 1,082. — Verdünnte Natronlauge bewirkt schon in der Kälte Spaltung in Acetylaceton, Kohlendioxyd und Alkohol. Wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt.

Bis-[pentachloräthyl]-ester, Bis-[pentachloräthyl]-carbonat $C_5O_3Cl_{10} = CO(O\cdot C_2Cl_5)_2$. *B.* Bei anhaltendem Chlorieren von Diäthylcarbonat im Sonnenlicht (CAHOURS, *A.* **47**, 294). — Nadeln. Erstarrt bei 63—65°; schmilzt bei 86—88° (MALAGUTI, *Berz. Jahresber.* **26**, 759). — Zerfällt bei der Destillation zum Teil in Kohlendioxyd, Hexachloräthan und Trichloracetylchlorid (M.). Zerfällt mit wäßr. Kali in Salzsäure, Ameisensäure und Kohlensäure (M.). Löst sich in Alkohol, dabei teilweise in Diäthylcarbonat und Trichloressigsäureäthylester übergehend (M.).

Kuppelungsprodukt aus Orthokohlensäure und unsymmetrischer schweflige Säure.

Methanoltrisulfonsäure, Oxymethantrisulfonsäure $CH_4O_{10}S_3 = HO\cdot C(SO_3H)_3$. *B.* Aus methylmercaptantrisulfonsaurem Kalium (Syst. No. 212) und Brom (ALBRECHT, *A.* **161**, 139). Beim Erwärmen von diazomethandisulfonsaurem Kalium $N_2C(SO_3K)_2$ (Syst. No. 3558) mit Wasser, Säuren oder am besten mit Kaliumdisulfit-Lösung (v. PECHMANN, MANCK, *B.* **28**, 2381, 2382). Beim Erhitzen von sulfohydrazimethylendisulfonsaurem Kalium $(KO_3S)_2C\langle{}^{NH}_{N\cdot SO_3K}$ (Syst. No. 3557) mit Wasser oder Säuren (v. P., M.). — Äußerst zerfließ-

liche Krystallmasse; löslich in Alkohol; gibt mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion (A.). — $(NH_4)_3CHO_{10}S_3$. Dünne Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (A). — $K_3CHO_{10}S_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (A.; v. P., M.). Löst sich bei 21° in 81 Tln. Wasser (A.). — $Ag_3CHO_{10}S_3 + H_2O$. Nadeln. Äußerst leicht löslich in heißem Wasser (A.). — $Ba_3(CHO_{10}S_3)_2 + 8H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser (A.; v. P., M.). — $Hg_3(CHO_{10}S_3)_2 + 3HgO + 15H_2O$ (A.). — $Pb_3(CHO_{10}S_3)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 8H_2O$. Säulen oder Tafeln. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (A.). — $PbK_{18}H_4(CO_{10}S_3)_8 + 6H_2O$. Würfel (A.).

Kuppelungsprodukte aus Kohlensäure bezw. Orthokohlensäure und Halogenwasserstoffen.

Kohlensäuremonochlorid, Chlormethansäure, Chlorameisensäure, „Chlorkohlensäure" $CHO_2Cl = ClCO \cdot OH$. Nur in Estern bekannt.

Kohlensäuremethylesterchlorid, Chlorameisensäuremethylester, Methylchlorformiat $C_2H_3O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosgen und Methylalkohol (DUMAS, PELIGOT, *A. ch.* [2] **58**, 52; *A.* **15**, 39; vgl. RÖSE, *A.* **205**, 229). Beim Einleiten von Chlor in überschüssiges dampfförmiges Methylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 213). Aus Chlorameisensäure-pentachloräthylester $ClCO_2 \cdot C_2Cl_5$ und Methylalkohol, neben Trichloressigsäuremethylester (CLOËZ, *A. ch.* [3] **17**, 302; *A.* **60**, 260). Aus Oxalsäure-bis-trichlormethylester und Methylalkohol, neben Oxalsäuredimethylester (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 349; *A.* **64**, 314). — *Darst.* Chlorfreies Phosgen wird in eine kleine Menge (8 ccm) fertigen Chlorameisensäuremethylesters bei 0° eingeleitet und diesem nach und nach $^1/_3$ des jeweils schon vorhandenen Flüssigkeitsvolums an Methylalkohol zugesetzt; der Zusatz einer neuen Portion darf erst erfolgen, wenn das Phosgen nicht mehr merklich absorbiert wird. Man verarbeitet zweckmäßig nicht mehr als höchstens im ganzen 150 ccm Methylalkohol und behandelt das Reaktionsprodukt sofort nach Beendigung der Reaktion mit Eiswasser (KLEPL, *J. pr.* [2] **26**, 448). Man trägt tropfenweise Methylalkohol in flüssiges Phosgen ein, das sich in einem Kolben befindet, der mit einem durch Kältemischung gekühlten Rückflußkühler verbunden ist; ist die unter Entwicklung von Methylchlorid verlaufende Einw. beendet, so gießt man das Produkt sogleich in Wasser (HENTSCHEL, *B.* **18**, 1177). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch (D., P.). Der Dampf greift Schleimhäute und Augen heftig an (R.). Brennt mit grüner Flamme (D., P.). Kp: 71,4° (korr.); D^{15}: 1,236 (R.). — Sehr leicht durch siedendes Wasser zersetzbar (R.). Gibt bei der Chlorierung im Sonnenlicht zunächst die Verbindungen $C_4H_3O_4Cl_5$ und $C_6H_7O_6Cl_5$ (s. u.), schließlich Chlorameisensäuretrichlormethylester (s. S. 18) (H., *J. pr.* [2] **36**, 100, 104, 110, 305). Bei längerem Kochen des rohen wasserhaltigen Chlorameisensäuremethylesters mit Bleioxyd bildet sich Kohlensäuredimethylester (COUNCLER, *B.* **13**, 1697). Einw. von Zinkdimethyl: BUTLEROW, *Bl.* **1863**, 586; *Z.* **1863**, 488; *J.* **1863**, 474. Zeigt im allgemeinen dieselben Reaktionen wie Chlorameisensäureäthylester.

Verbindung $C_6H_7O_6Cl_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in (Dimethylcarbonat enthaltenden?) Chlorameisensäuremethylester an der Sonne, wobei von Zeit zu Zeit die oberhalb 150° siedenden Teile besonders aufgefangen werden (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 110, 212, 305, 479). Beim Behandeln von Dimethylcarbonat mit Chlor (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 479). — Flüssig. Kp: 179,5—180,5° (korr.); D: 1,5191 (H., *J. pr.* [2] **36**, 111). — Wird langsam beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Formaldehyd zersetzt (H., *J. pr.* [2] **36**, 112).

Verbindung $C_4H_3O_4Cl_5 = CH_2Cl \cdot O \cdot CCl{<}{}^{O}_{O}{>}CCl \cdot O \cdot CHCl_2$ (?). *B.* Bei nicht völligem Chlorieren von Chlorameisensäuremethylester an der Sonne (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 104, 470). — Heftig riechendes Öl. Kp: 108—109° (korr.); D_4^{14}: 1,4786; D_4^{27}: 1,4741 (H., *J. pr.* [2] **36**, 104, 105). — Geht beim Durchleiten durch ein schwach rotglühendes Rohr in Phosgen und Perchloräthan über. Aluminiumchlorid spaltet langsam in Chloroform, Methylenchlorid und Kohlendioxyd. Wird beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Salzsäure und Formaldehyd zersetzt. Mit Alkohol scheint eine Verbindung $C_4H_3O_4Cl_3(O \cdot C_2H_5)_2$ zu entstehen. Mit Natriumäthylat entsteht schließlich Diäthylcarbonat. Trocknes Natriumacetat wirkt lebhaft ein unter Bildung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Methylendiacetat, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Beim Eintragen von 1 Tl. Aluminiumchlorid in die Lösung von 1 Tl. der Verbindung $C_4H_3O_4Cl_5$ in 4 Tln. Benzol entstehen Diphenylmethan (Syst. No. 479) und Triphenylmethan (Syst. No. 487). Anilin wirkt lebhaft ein und erzeugt Carbanilid (Syst. No. 1627) und eine Verbindung $C_{16}H_{15}O_4N_2Cl_3$ (s. u.). — Die Dämpfe greifen Augen und Lungen aufs heftigste an.

Verbindung $C_{16}H_{15}O_4N_2Cl_3 = {}^{C_6H_5 \cdot NH}_{CH_2Cl \cdot O}{>}C{<}{}^{O}_{O}{>}C{<}{}^{NH \cdot C_6H_5}_{O \cdot CHCl_2}$ (?). *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. der Verbindung $C_4H_3O_4Cl_5$ (s. o.) mit 4 Mol.-Gew. Anilin, beide verteilt in Wasser (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 477). — Vierseitige Plättchen (aus Äther). F: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Entwickelt bei der trocknen

Destillation Phenylcarbimid. Beim Kochen mit Wasser entsteht Carbanilid. Konz. Schwefelsäure erzeugt Sulfanilsäure und Chlorwasserstoff.

Kohlensäureäthylesterchlorid, Chlorameisensäureäthylester, Carbäthoxylchlorid, „Chlorkohlensäureäthylester" $C_3H_5O_2Cl = ClCO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosgen und absolutem Alkohol (DUMAS, *A. ch.* [2] **54**, 226; *A.* **10**, 278; vgl. RÖSE, *A.* **205**, 229). Man läßt Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin, Chinolin oder Antipyrin auf Alkohol einwirken (BAYER & Co., D. R. P. 118536, 118537; *C.* **1901** I, 651; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 117624; *C.* **1901** I, 428). Aus Kohlensäurediäthylester und Phosphorpentachlorid, neben Äthylchlorid und Phosphoroxychlorid (GEUTHER, RÖSE, *A.* **205**, 247). Aus Chlorameisensäure-pentachloräthylester und Äthylalkohol, neben Trichloressigsäureäthylester (CLOËZ, *A. ch.* [3] **17**, 302; *A.* **60**, 260). Aus Oxalsäure-bis-trichlormethylester und Äthylalkohol, neben Oxalsäurediäthylester (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 346; *A.* **64**, 314). — *Darst.* Analog wie beim entsprechenden Methylester.

Erstickend riechende Flüssigkeit (DUMAS). Kp: 94—95° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 420); Kp_{773}: 94° (DUMAS); Kp_{760}: 93,1° (PAWLEWSKI, *B.* **25**, 1449); $Kp_{729,6}$: 91,3—91,35° (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314). D_4^4: 1,1596; D_{10}^{10}: 1,1511; D_{15}^{15}: 1,1449; D_{20}^{20}: 1,1389; D_{25}^{25}: 1,1333 (PERKIN, *Soc.* **65**, 420); D_4^{15}: 1,14419; D_{15}^{15}: 1,14396; D_4^{20}: 1,13519 (PAW.); $D^{21,1}$: 1,1335 (GU., M.). Ausdehnung: PAW. n_D^{20}: 1,39738 (PAW.); $n_D^{21,2}$: 1,3949 (GU., M.). — Zähigkeit: GU., M. Kritische Daten: GU., M. Magnetisches Drehungsvermögen: PER. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 175.

Chlorameisensäureäthylester beginnt erst bei 250° sich langsam zu zersetzen (PAWLEWSKI, *B.* **25**, 1451). Zerfällt in Gegenwart gewisser Ester oder Kohlenwasserstoffe schon gegen 150° in Äthylchlorid und Kohlendioxyd (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 152). Wird von Zinkchlorid in Äthylchlorid, Äthylen, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd gespalten (ULSCH, *A.* **226**, 281; vgl. BUTLEROW, *Bl.* **1863**, 586; *Z.* **1863**, 488; *J.* **1863**, 474). Eine ähnliche Zersetzung findet beim Erhitzen mit Zink statt (GEUTHER, *J. pr.* [2] **6**, 161 Anm.). Chlorameisensäureäthylester wird von Aluminiumchlorid heftig in Äthylchlorid und Kohlendioxyd zerlegt (RENNIE, *Soc.* **41**, 33). — Wird von Natriumamalgam und Wasser in Ameisensäure übergeführt (GEUTHER, *A.* **205**, 225). Reagiert mit Natrium unter Bildung von Diäthylcarbonat, Kohlenoxyd und Natriumchlorid (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 153; vgl. GEUTHER, *J. pr.* [2] **6**, 161). — Beim Chlorieren von Chlorameisensäureäthylester in der Siedehitze und im Sonnenlicht entstehen die Verbindungen $ClCO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, $ClCO_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, $ClCO_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$, $ClCO_2 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$, viel $C_6H_7O_4Cl_5$ (s. S. 11) (H. MÜLLER, *A.* **258**, 51); als Endprodukt der Chlorierung wird $ClCO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ erhalten (H. MÜLLER, *A.* **258**, 61; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **273**, 61; vgl. CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 298; *A.* **60**, 259). — Ammoniak wirkt lebhaft auf Chlorameisensäureäthylester ein und bildet Urethan (S. 22) (DUMAS). Mit Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali entsteht N-Oxy-urethan $HO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 208) (HANTZSCH, *B.* **27**, 1255; JONES, *Am.* **20**, 39). Mit Hydrazinhydrat entsteht symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 209) (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 773; *J. pr.* [2] **52**, 476). — Mit Natriumsulfid wird Thio-bis-ameisensäureäthylester $S(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 212) gebildet (V. MEYER, *B.* **2**, 298; HOLMBERG, *J. pr.* [2] 71, 278). — Chlorameisensäureäthylester zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Bildung von Salzsäure (DUMAS), Kohlendioxyd und etwas Äthylen (THIELE, DENT, *A.* **302**, 256).

Chlorameisensäureester gibt bei der Reaktion mit Äthyljodid und Natrium Kohlensäurediäthylester, ein Produkt, aus dem durch Verseifung mit Natronlauge ein als asymm. Diäthyl-aceton[1]) angesehenes Keton entsteht, ferner die Verbindungen $C_9H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{34}O_2$ (s. S. 11) (GEUTHER, *J. pr.* [2] **6**, 160). Chlorameisensäureäthylester gibt mit Brombenzol und Natriumamalgam Benzoesäureäthylester (WURTZ, *C. r.* **68**, 1298; *A. Spl.* **7**, 125). — Mit Alkoholen und Alkoholaten entstehen schon bei gewöhnlicher Temperatur neutrale Kohlensäureester (BUTLEROW; RÖSE, *A.* **205**, 230; vgl. SCHREINER, *J. pr.* [2] **22**, 353). Mit Natriumäthylmercaptid entsteht Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester (SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 435). Bei der Reaktion mit Phenol unter verschiedenen Bedingungen wurden erhalten Kohlensäureäthylphenylester (Syst. No. 516) (FATIANOW, *Z.* **1864**, 77; *J.* **1864**, 477; PAWLEWSKI, *B.* **17**, 1205; CLAISEN, *B.* **27**, 3183) und Salicylsäureäthylester (Syst. No. 106) (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 154). Auf Salze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ wirkt Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Alkohol unter Bildung von Kohlendioxyd, von freien Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und deren Estern ein; und zwar bildet sich um so weniger Ester je höher das Molekulargewicht der Säure

---

[1]) Dieses war wahrscheinlich Äthyl-sek.-butyl-keton $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2) \cdot C_2H_5$, entstanden nach den folgenden Reaktionen: $C_2H_5I + 2\,Na + ClCO_2 \cdot C_2H_5 = NaI + NaCl + C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; $2\,C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot OH + C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \xrightarrow{\text{Äthylierung}} C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \xrightarrow{\text{Verseifung}} C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2)(C_2H_5)$.

Beilstein-Redaktion.

ist (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 1516); mit Natriumbenzoat in Gegenwart von Alkohol entstehen hauptsächlich Kohlendioxyd, Benzoesäureäthylester und Benzoesäureanhydrid (R. O., W. O.). Als Zwischenprodukte bilden sich bei der Reaktion zwischen Carbonsäuren und Chlorameisensäureäthylester die Ester gemischter Säureanhydride, z. B. mit Benzoesäure Benzoekohlensäureäthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 906) (R. O., W. O.; KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347; EINHORN, *B.* **42**, 2773). — Chlorameisensäureäthylester gibt mit Natriummalonester Methantricarbonsäureester (Bd. II, S. 810) (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* **214**, 32). Liefert mit Natriumcyanessigester in Alkohol Cyanmalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 811) (HENRY, *C. r.* **104**, 1620; HALLER, *C. r.* **105**, 169; *A. ch.* [6] **16**, 428). Mit Natracetessigester entsteht viel O- und wenig C-Carbäthoxy-acetessigester (Syst. No. 224, 292) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 474; **45**, 583; *Am.* **14**, 487; NEF, *A.* **266**, 105; **276**, 213; CLAISEN, *B.* **25**, 1761, 1767; vgl. WISLICENUS, EHRLICH, *B.* **7**, 892; C., G., *A.* **214**, 35; CLAISEN, HAASE, *B.* **33**, 3783). Beim Schütteln mit Phenolcarbonsäuren in alkalischer Lösung entstehen ihre Carbäthoxyderivate (E. FISCHER, *B.* **41**, 2884; vgl. E. F., *B.* **41**, 2871). — Chlorameisensäureäthylester liefert beim Erhitzen mit Kaliumcyanat auf dem Wasserbade nach DIELS, JACOBY (*B.* **41**, 2395) Carbäthoxyisocyanat $OC:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 36) im Gemisch mit viel Kohlensäurediäthylester, nach WURTZ, HENNINGER (*Bl.* [2] **44**, 26) Tricarbäthoxyisocyanursäure $C_3O_3N_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ (Syst. No. 3889). Mit Kaliumcyanat bei 200° im Einschlußrohr entsteht Triäthylisocyanursäure $C_3O_3N_3(C_2H_5)_3$ (Syst. No. 3889) (WURTZ, HENNINGER). Beim Erhitzen von Chlorameisensäureäthylester mit Kaliumcyanat in Gegenwart von wasserhaltigem Äther werden Diäthyl-carbäthoxy-isocyanursäure $C_3O_3N_3(C_2H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)$ und Äthyl-dicarbäthoxy-isocyanursäure $C_3O_3N_3(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 3889) gebildet (WURTZ, HENNINGER). Aus Chlorameisensäureäthylester, Kaliumcyanat und absolutem Alkohol erhielten WURTZ, HENNINGER Ammoniakdicarbonsäurediäthylester $NH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (s. S. 27), während WILM (*A.* **192**, 243) Allophansäureäthylester $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (s. S. 69), Kohlensäurediäthylester und Cyanursäure bekam. Chlorameisensäureäthylester liefert mit Urethan bezw. Natriumurethan Ammoniakdicarbonsäurediäthylester (WURTZ, HENNINGER, *Bl.* [2] **44**, 31; KRAFT, *B.* **23**, 2786; DIELS, *B.* **36**, 743; vgl. DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3674), mit Natrium-Ammoniakdicarbonsäurediäthylester weiterhin Ammoniaktricarbonsäuretriäthylester $N(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ (s. S. 28) (DIELS). Harnstoff gibt mit Chlorameisensäureäthylester Allophansäureäthylester, Cyanursäure und Ammoniumchlorid (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 155; H. SCHIFF, *A.* **291**, 372). Guanidin liefert Guanidindicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 207) (NENCKI, *B.* **7**, 1588). — Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Zinkdimethyl entstehen Äthylen, Methan und Kohlendioxyd (BUTLEROW, *Bl.* **1863**, 584; *Z.* **1863**, 486; *J.* **1863**, 474). Chlorameisensäureäthylester gibt mit 3 Mol.-Gew. Allyljodid in ätherischer Lösung in Gegenwart von Zink neben anderen Produkten als Hauptprodukt Triallylcarbinol (A. REFORMATSKI, *B.* **41**, 4086; *Ж.* **40**, 1187; *C.* **1909** I, 736). Liefert mit Metallverbindungen der Alkyl-acetylene wie $R \cdot C \vdots CNa$ und $R \cdot C \vdots C \cdot MgBr$ Alkylacetylencarbonsäureäthylester $R \cdot C \vdots C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 552; *Bl.* [3] **29**, 651; DUPONT, *C. r.* **148**, 1523). Reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Bildung von Benzoesäureäthylester und Triphenylcarbinol (HOUBEN, *B.* **36**, 3087).

Verbindung $C_6H_7O_4Cl_5 = CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CCl{<}^{O}_{O}{>}CCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ (?). *B.* Entsteht in großer Menge beim Chlorieren von Chlorameisensäureäthylester (H. MÜLLER, *A.* **258**, 51, 55). — Flüssig. Kp: 153,5—154,5°. D^{15}: 1,440.

Verbindung $C_9H_{18}O_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von Natrium und Äthyljodid auf Chlorameisensäureäthylester (GEUTHER, *J. pr.* [2] **6**, 167). — Farbloses Öl. Riecht terpentinähnlich. Kp: 182,5° (korr.). D^{12}: 0,898. Reagiert neutral. Bleibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge unverändert.

Verbindung $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von Natrium und Äthyljodid auf Chlorameisensäureäthylester (G., *J. pr.* [2] **6**, 167). — Gelbliches Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 249°. D^{12}: 0,934.

Chlorameisensäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_3H_4O_2Cl_2 = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-äthylalkohol und Phosgen (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] **31**, 174). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 150—160°. Der Dampf reizt zu Tränen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird beim Erhitzen durch verdünnte Kalilauge zersetzt unter Bildung von Glykol, Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid. Liefert mit Ammoniak eine bei 76° schmelzende Verbindung (Prismen, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther) und mit Anilin Phenylcarbamidsäure-β-chlor-äthylester.

Chlorameisensäurepropylester $C_4H_7O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf Propylalkohol (RÖSE, *A.* **205**, 229). Durch Einw. von Propylalkohol auf das Additionsprodukt von Antipyrin und Phosgen (BAYER & Co., D. R. P. 117624; *C.* **1901** I, 428). — Kp: 115,2° (korr.); D^{15}: 1,094 (R.).

Chlorameisensäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_4H_5O_2Cl_3$ = $ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β.γ-Dichlor-propylalkohol $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ und flüssigem Phosgen unter Eiskühlung (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 22). — Flüssig. Kp: 185—187°.

Chlorameisensäureisopropylester $C_4H_7O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylalkohol und Phosgen (SPICA, DE VARDA, *G.* **17**, 165, 168; THIELE, DENT, *A.* **302**, 269). — Kp_{721}: 103° (THIELE, DENT).

Chlorameisensäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_4H_5O_2Cl_3 = ClCO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus symm. Dichlor-isopropylalkohol und Phosgen bei 170° (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 19). — Flüssig. Kp: 185—187°.

Chlorameisensäure-sek.-butyl-ester $C_5H_9O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 121—122° (BAYER & Co., D. R. P. 120863; *C.* **1901** I, 1302).

Chlorameisensäureisobutylester $C_5H_9O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylalkohol und Phosgen (RÖSE, *A.* **205**, 229, 230). — Flüssig. Kp: 128,8° (korr.). D^{15}: 1,053.

Chlorameisensäure-[methylpropylcarbin]-ester $C_6H_{11}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylpropylcarbinol auf das Additionsprodukt von Phosgen und Antipyrin (BAYER & Co., D. R. P. 117624, 120863; *C.* **1901** I, 428, 1302). — Öl. Flüssig. Kp: 140—141°; Kp_{26}: 68°.

Chlorameisensäure-[diäthylcarbin]-ester $C_6H_{11}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp: 131—133° (BAYER & Co., D. R. P. 120863; *C.* **1901** I, 1302).

Chlorameisensäure-[methylisopropylcarbin]-ester $C_6H_{11}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 130—132° (BAYER & Co., D. R. P. 120863; *C.* **1901** I, 1302).

Chlorameisensäureisoamylester $C_6H_{11}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phosgen und Isoamylalkohol (RÖSE, *A.* **205**, 229, 230; vgl. MEDLOCK, *A.* **69**, 218). Beim Erhitzen von Kohlensäureäthylisoamylester mit Phosphorpentachlorid (RÖSE, *A.* **205**, 247). — Flüssig. Kp: 154,3° (korr.); D^{15}: 1,032 (RÖSE, *A.* **205**, 230).

Chlorameisensäure-[methylbutylcarbin]-ester $C_7H_{13}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 144—146° (BAYER & Co., D. R. P. 120863; *C.* **1901** I, 1302).

Chlorameisensäure-[äthylpropylcarbin]-ester $C_7H_{13}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp: 141—143° (B. & Co., D. R. P. 120863; *C.* **1901** I, 1302).

Chlorameisensäure-[äthylisopropylcarbin]-ester $C_7H_{13}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 144—146° (B. & Co., D. R. P. 120863; *C.* **1901** I, 1302).

Chlorameisensäure-[methyl-sek.-butyl-carbin]-ester $C_7H_{13}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Kp: 144—146° (B. & Co., D. R. P. 120865; *C.* **1901** I, 1303).

Chlorameisensäure-[dipropylcarbin]-ester $C_8H_{15}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 157—159° (B. & Co., D. R. P. 120863; *C.* **1901** I, 1302).

Chlorameisensäure-[äthylisobutylcarbin]-ester $C_8H_{15}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 155—157° (B. & Co., D. R. P. 120865; *C.* **1901** I, 1303).

Chlorameisensäure-[methyl-diäthylcarbin-carbin]-ester $C_8H_{15}O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5)_2$. Kp: 154—156° (B. & Co., D. R. P. 120865; *C.* **1901** I, 1303).

Chlorameisensäureallylester $C_4H_5O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Flüssig. Kp_{717}: 180° (THIELE, DENT, *A.* **302**, 262).

Chlorameisensäure-[α-chlor-äthyl]-ester $C_3H_4O_2Cl_2 = ClCO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Beim Chlorieren von Chlorameisensäureäthylester, neben anderen Produkten (H. MÜLLER, *A.* **258**, 51, 52). — Öl. Kp: 118—119°. D_{15}^{15}: 1,325. — Wird von Aluminiumchlorid in Äthylidenchlorid, Chloräthylen und Kohlendioxyd gespalten. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Acetaldehyd, Kohlendioxyd und Salzsäure. Bei kurzem Erwärmen mit absolutem Alkohol entsteht Kohlensäure-äthyl-[α-chlor-äthyl]-ester, bei längerem Kochen mit viel Alkohol bilden sich Kohlensäurediäthylester, Acetaldehyd, Äthylchlorid und Chlorwasserstoff.

Chlorameisensäure-[α.β-dichlor-äthyl]-ester $C_3H_3O_2Cl_3 = ClCO_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Chlorieren von Chlorameisensäureäthylester, neben anderen Produkten (H. MÜLLER, *A.* **258**, 51, 57). — Flüssig. Kp: 159—160°. D^{15}: 1,510. — Wird von Aluminiumchlorid in α.α.β-Trichlor-äthan und Kohlendioxyd zerlegt. Alkohol erzeugt sofort Kohlensäure-äthyl-[α.β-dichlor-äthyl]-ester und Chlorwasserstoff.

Verbindung $C_6H_7O_4Cl_5 = CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CCl{<}^{O}_{O}{>}CCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ (?) s. bei Chlorameisensäureäthylester, S. 11.

Chlorameisensäure-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-ester $C_3HO_2Cl_5 = ClCO_2 \cdot CHCl \cdot CCl_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Chloral und Phosgen bei Gegenwart tertiärer Basen (mit

Ausnahme von Pyridin) (BAYER & Co., D.R.P. 121223; *C.* **1901** II, 69). — Öl. Kp_{14}: 79° bis 80°.

Verbindung $C_4H_3O_4Cl_5 = CH_2Cl\cdot O\cdot CCl<{}^{O}_{O}>CCl\cdot O\cdot CHCl_2$ (?) s. bei Chlorameisensäuremethylester, S. 9.

Chlorameisensäure-[α.α.β-trichlor-äthyl]-ester $C_3H_2O_2Cl_4 = ClCO_2\cdot CCl_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Chlorieren von Chlorameisensäureäthylester, neben anderen Produkten (H. MÜLLER, *A.* **258**, 51, 58). — Flüssig. Kp: 169—170°. D^{15}: 1,584. — Wird von Aluminiumchlorid in α.α.α.β-Tetrachlor-äthan, Trichloräthylen, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff zerlegt.

Chlorameisensäure-[α.α.β.β-tetrachlor-äthyl]-ester $C_3HO_2Cl_5 = ClCO_2\cdot CCl_2\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Chlorieren von Chlorameisensäureäthylester, neben anderen Produkten (H. MÜLLER, *A.* **258**, 51, 60). — Flüssig. Kp: 176—177°. D^{15}: 1,660. — Wird von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthylen, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff zerlegt.

Chlorameisensäurepentachloräthylester, Perchloräthylformiat $C_3O_2Cl_6 = ClCO_2\cdot C_2Cl_5$. *B.* Beim anhaltenden Chlorieren von Ameisensäureäthylester (CLOËZ, *A. ch.* [3] **17**, 298; *A.* **60**, 259) oder Chlorameisensäureäthylester (H. MÜLLER, *A.* **258**, 51, 61; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **273**, 61). — Krystalle. F: 26—27°; Kp: 209—210°; Kp_{10}: 83—84°; D_4^{35}: 1,73702 (A., E.). Kp: gegen 200°; D^{18}: 1,705 (CL.). Kp: 184—185° (Zers.); Kp_{110}: 140—141°. D_{15}^{15}: 1,702 (M.). — Zerfällt teilweise beim Kochen in Kohlendioxyd, Hexachloräthan und Trichloracetylchlorid (M.). Wird von Aluminiumchlorid glatt in Kohlendioxyd und Hexachloräthan zerlegt (M.). Auch beim Erhitzen mit Wasser entsteht hauptsächlich Hexachloräthan und nur wenig Trichloressigsäure (M.). Mit wenig wäßr. Ammoniak erhält man Trichloracetamid und wenig Chloroform und Hexachloräthan; überschüssiges Ammoniak erzeugt wesentlich Chloroform (M.; vgl. CL.). Überschüssiger Methyl- oder Äthylalkohol erzeugt Ester der Trichloressigsäure und der Chlorameisensäure (CL.; M.).

Kohlensäuredichlorid, Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxyd, Phosgen $COCl_2$. *B.* Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd verbinden sich rasch und vollständig zu Phosgen an der Sonne bei gewöhnlicher Temperatur (J. DAVY, *Transact. Roy. Soc.* **1812**, 144; *Gilberts Annalen der Physik* **40**, 225; **43**, 297; WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 151; *Z.* **1868**, 5). Langsamer erfolgt die Bildung im zerstreuten Licht (WILM, WISCHIN), nicht merklich im Dunkeln (v. RECKLINGHAUSEN, *Ph. Ch.* **14**, 492; WILDERMANN, *Ph. Ch.* **42**, 292). Geschwindigkeit der Bildung aus Kohlenoxyd und Chlor unter dem Einfluß des Lichtes: v. RECK., *Ph. Ch.* **14**, 500; WILD., *Ph. Ch.* **42**, 292. Über die photochemische „Induktion" und „Deduktion" bei der Bildung aus Kohlenoxyd und Chlor s.: WILD., *Ph. Ch.* **42**, 306; DYSON, HARDEN, *Soc.* **83**, 202. Einfluß von Luft und Feuchtigkeit auf die Lichtreaktion: WILD., *Ph. Ch.* **42**, 311; DYSON, HARDEN, *Soc.* **83**, 205. Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor findet bei Gegenwart von Tierkohle schon ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes sehr lebhaft in der Kälte statt (PATERNÒ, *G.* **8**, 233; *J.* **1878**, 229; *B.* 11, 1838). Auch durch Erhitzen von Kohlenoxyd und Chlor auf hohe Temperatur (bis höchstens 800°) entsteht Phosgen. Hier liegt ein umkehrbarer Prozeß vor; Bildung und Dissoziation des Phosgens und Lage des Gleichgewichts zwischen 500° und 600°: BODENSTEIN, DUNANT, *Ph. Ch.* **61**, 439. Bei der Beschleunigung, welche die Bildung des Phosgens aus Kohlenoxyd und Chlor (in der Hitze) durch Belichtung erfährt, findet keine Verschiebung des Gleichgewichts statt (WEIGERT, *Ann. d. Physik* [4] **24**, 67, 243). Phosgen bildet sich auch beim Leiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platinschwamm bei 300—400° (SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [4] **21**, 350; *A. Spl.* **8**, 242). Beim Leiten von Kohlenoxyd über glühendes Silberchlorid (GÖBEL, *J. pr.* [1] **6**, 388; *Berz. Jahresber.* **16**, 162). Beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch siedendes Antimonpentachlorid (HOFMANN, *A.* **70**, 139, Anm.). — Beim Leiten von Tetrachlorkohlenstoff und Kohlenoxyd bei 350° über Bimsstein (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* **66**, 748; *Z.* **1868**, 383). Beim Leiten von Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd bei 350° über Bimsstein (SCH., *C. r.* **66**, 748; *Z.* **1868**, 383). Beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Zinkoxyd auf 200°, neben viel Kohlendioxyd (SCH., *C. r.* **66**, 748; *Z.* **1868**, 383). Durch 2-tägiges Erhitzen von 2—3 Mol.-Gew. Tetrachlorkohlenstoff mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentoxyd auf 200—220°, neben Phosphoroxychlorid und Kohlendioxyd (GUSTAVSON, *Z.* **1871**, 615; *B.* **5**, 30). Beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit wenig Wasser im geschlossenen Rohr auf 250° (GOLDSCHMIDT, *B.* **14**, 928). Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr leicht auf Tetrachlorkohlenstoff ein unter Bildung von Phosgen und Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ (SCH., *C. r.* **69**, 352; *A.* **154**, 375; ARMSTRONG, *J. pr.* [2] **1**, 245). Chloroform wird im Sonnenlicht durch wenig Luft in geringem Betrage zu Phosgen und Chlorwasserstoff oxydiert (ADRIAN, *C.* **1903** II, 306; SCHOORL, VAN DEN BERG, *C.* **1905** II, 1623). Beim Leiten von Chloroformdampf und Luft über eine Schicht von Ätzkali wird etwas Phosgen gebildet (MOSSLER, *M.* **29**, 579). Über Bildung von Phosgen bei Verbrennung des Chloro-

forms in Gasflammen vgl.: SCHUMBURG, *C.* **1898** II, 1012; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 888. Bei der Einw. von Ozon auf stark gekühltes Chloroform entsteht Phosgen (HARRIES, *A.* **343**, 340; ERDMANN, *A.* **362**, 148). Beim Erwärmen von 2 Tln. Chloroform mit 5 Tln. Kaliumdichromat und 40 Tln. konz. Schwefelsäure bildet sich Phosgen (EMMERLING, LENGYEL, *A. Spl.* **7**, 101; *B.* **2**, 547) neben Chromylchlorid (ERDMANN, *B.* **26**, 1992). Phosgen entsteht ferner beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Chloroform und Chlorsulfonsäure auf 120° (DEWAR, CRANSTON, *Chem. N.* **20**, 174; *Z.* **1869**, 734). — Phosgen entsteht beim Behandeln von wasserfreier Soda mit Phosphorpentachlorid (GUSTAVSON, *B.* **3**, 990). Aus Kohlenoxysulfid und Chlor bei Rotglut, sowie beim Leiten von Kohlenoxysulfid über geschmolzenes Kupferchlorid oder durch siedendes Antimonpentachlorid (EMMERLING, LENGYEL, *B.* **2**, 546). Aus Schwefelkohlenstoff und Chlormonoxyd Cl_2O (SCHÜTZENBERGER, *B.* **2**, 219). — Chlorameisensäuretrichlormethylester zerfällt oberhalb 300° fast vollständig in 2 Mol. Phosgen (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 101, 214). Oxalsäure-bis-trichlormethylester zersetzt sich bei 350—400° in Phosgen und Kohlenoxyd (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 344; *A.* **64**, 313). Phosgen und Kohlenoxyd entstehen glatt beim Erhitzen von Oxalylchlorid für sich auf 600° oder beim schwachen Erwärmen von Oxalylchlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STAUDINGER, *B.* **41**, 3565, 3566).

Darst. Man leitet im Sonnenlicht auf den Boden eines 10 l fassenden Ballons von weißem Glase trocknes Kohlenoxyd und trocknes Chlor in gleich raschen Strömen, führt das Gasgemisch dann auf den Boden eines zweiten gleich großen Ballons, in welchem Vereinigung der noch unverbundenen Reste des Gasgemenges stattfindet, worauf nunmehr in einen dritten Ballon chlorfreies, nur wenig Kohlenoxyd enthaltendes Phosgen eintritt (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 151; *Z.* **1868**, 5). Nach anderen Autoren enthält das nach der Methode von WILM, WISCHIN dargestellte Phosgen noch Chlor; man entfernt dasselbe durch Behandlung des Gases mit Quecksilber (BERTHELOT, *Bl.* [2] **13**, 10, 14; *A.* **156**, 216, 228) oder Antimon (KLEPL, *J. pr.* [2] **26**, 447; vgl. auch EMMERLING, LENGYEL, *A. Spl.* **7**, 104; *B.* **2**, 547; KELBE, WARTH, *A.* **221**, 172 Anm.). Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 40 cm lange, mit Tierkohle gefüllte Glasröhre, die man mit einem nassen Tuche kühlt; die Vereinigung erfolgt rasch, auch ohne Sonnenlicht (PATERNÒ, *G.* **8**, 233; *J.* **1878**, 229; *B.* **11**, 1838). Dieses Verfahren dient auch zur fabrikmäßigen Darstellung von Phosgen, wobei die Verwendung von reinem Kohlenoxyd wesentlich ist. Man tröpfelt 120 ccm rauchende Schwefelsäure ($5SO_3 + H_2SO_4$) in 100 ccm lebhaft siedenden Tetrachlorkohlenstoff (ERDMANN, *B.* **26**, 1993).

Phosgen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von erstickend wirkendem Geruch und heftigster Wirkung auf die Atmungsorgane. Wird leicht zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet (EMMERLING, LENGYEL, *A. Spl.* **7**, 103; *B.* **2**, 547; FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* **10**, 1856). F: —118° (ERDMANN, *A.* **362**, 148). $Kp_{756,4}$: 8,2° (korr.) (EMM., LENG.). D_4^0: 1,432; $D_4^{18,6}$: 1,392 (EMM., LENG.); D_0^0: 1,4204; D_4^4: 1,4115 (PERKIN, *Soc.* **65**, 420); $D^{8,2}$: 1,42; BECKMANN, JUNKER, *Z. a. Ch.* **55**, 371). — Schwer löslich in kaltem Wasser (unter sehr langsamer Zersetzung), sehr leicht löslich in Benzol, Toluol und den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen, sowie in Eisessig (BERTHELOT, *Bl.* [2] **13**, 15; *A.* **156**, 228; FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* **10**, 1856). Flüssiges Phosgen löst bei niedriger Temperatur Ozon zu einer beständigen blauen Flüssigkeit (ERDMANN, *A.* **362**, 148). Verhalten als Lösungsmittel für feste Stoffe: BECKMANN, JUNKER, *Z. a. Ch.* **55**, 372. Molekulare Siedepunktserhöhung: 29° (BECKMANN, JUNKER, *Z. a. Ch.* **55**, 375). — Absorptionsspektrum: WEIGERT, *Ann. d. Phys.* [4] **24**, 244 Anm. Bildungswärme: BERTHELOT, *C. r.* **87**, 571; *A. ch.* [5] **17**, 129; *J.* **1878**, 98; THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II [Leipzig 1882], S. 359, 362; *B.* **16**, 2619; *Ph. Ch.* **52**, 346; vgl. BODENSTEIN, DUNANT, *Ph. Ch.* **61**, 441. Verbrennungswärme des Gases bei konstantem Druck: 41,82 Cal. (TH., *Ph. Ch.* **52**, 346). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **65**, 420.

Phosgen zerfällt beim Erhitzen (in umkehrbarem Prozeß) in Kohlenoxyd und Chlor; die Dissoziation unter Atmosphärendruck beträgt bei 503° 67%, bei 553° 80%, bei 603° 91% und ist bei ca. 800° vollständig (BODENSTEIN, DUNANT, *Ph. Ch.* **61**, 439). Sie wird durch Belichtung beschleunigt, ohne daß aber dabei eine Verschiebung des Gleichgewichts stattfindet (WEIGERT, *Ann. d. Physik* [4] **24**, 67, 243). — Phosgen wird von kaltem Wasser nur sehr langsam zersetzt, rasch von heißem, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd (BERTHELOT, *Bl.* [2] **13**, 15; *A.* **156**, 228; vgl. J. DAVY, *Gilberts Ann. d. Physik* **40**, 300). Reagiert mit feuchtem Kaliumdicarbonat (unter Verdreifachung des Gasvolumens) nach der Gleichung: $COCl_2 + 2KHCO_3 = 3CO_2 + 2KCl + H_2O$ (BERTH., *Bl.* [2] **13**, 15; *A.* **156**, 229). — Beim Einleiten von Ammoniak in die eisgekühlte Lösung von Phosgen in Ligroin entstehen Harnstoff, Cyanursäure und Cyamelid (s. S. 35) (HANTZSCH, STUER, *B.* **38**, 1042); bei der Einw. von Ammoniak auf gasförmiges Phosgen wurde die Bildung von Harnstoff (NATANSON, *A.* **98**, 288; vgl. REGNAULT, *A. ch.* [2] **69**, 180), Guanidin, Cyanursäure, Melanurensäure (Syst. No. 3889) (BOUCHARDAT, *C. r.* **69**, 961; *A.* **154**, 354) und Cyamelid (STUER, *B.* **38**, 2326) beobachtet. Auf Ammoniumchlorid wirkt Phosgen bei 400° unter Bildung von Carbamidsäurechlorid ein (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* **20**, 858; *A.* **244**, 30).

Einw. auf Hydroxylamin: Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 91. Einw. auf gasförmigen Phosphorwasserstoff: Höchster Farbwerke, D. R. P. 89599; *B.* **29** Ref., 1195; Besson, *C. r.* **122**, 142. Über die unter Bildung von Kohlenoxyd verlaufenden Reaktionen des Phosgens mit Phosphoniumbromid, mit Phosphoniumjodid und mit Jodwasserstoff vgl. Besson, *C. r.* **122**, 140. — Erhitzte Metalle (K, Zn, Sn, As, Sb) entziehen dem Phosgen das Chlor (J. Davy, *Transact. Roy. Soc.* **1812**, 146; *Gilberts Ann. d. Physik* **40**, 225; **43**, 298). Auch Metalloxyde, wie Zinkoxyd und Antimonoxyd (Davy), Thoriumoxyd (Chauvenet, *C. r.* **147**, 1046) werden durch Einw. von Phosgen in Chloride übergeführt. Schwefelwasserstoff wirkt bei 200° unter Druck auf Phosgen ein unter Bildung von Kohlenoxysulfid COS (Besson, *C. r.* **122**, 142). Mit Cadmiumsulfid entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur, am besten bei 260—280°, Kohlenoxysulfid (Nuricsán, *B.* **24**, 2970). Einw. von Selenwasserstoff: Besson, *C. r.* **122**, 142. — Flüssiges Phosgen löst wasserfreies Aluminiumchlorid unter Bildung der Verbindung $5COCl_2 + 2AlCl_3$ (s. u.) (Baud, *C. r.* **140**, 1688). Bei der Destillation von Aluminiumchlorid im trocknen Phosgenstrom entstehen die Verbindungen $3COCl_2 + 2AlCl_3$ und $COCl_2 + 4AlCl_3$ (s. u.) (Baud). Die Reaktion von Phosgen mit überschüssigem, geschmolzenem Aluminiumbromid bei 100° verläuft nach der Gleichung: $COCl_2 + AlBr_3 = CO + Br_2 + AlCl_2Br$, während bei der Einw. von überschüssigem, flüssigem Phosgen auf Aluminiumbromid Kohlensäurechlorobromid COClBr entsteht (v. Bartal, *Z. a. Ch.* **55**, 152). Phosgen gibt beim Einleiten in geschmolzenes Aluminiumjodid ein amorphes Produkt von der Zusammensetzung $Al_3C_2O_2Cl_2I$ (v. Bartal, *Z. a. Ch.* **56**, 49). Über die Einw. von Phosgen auf Borbromid bei 150° vgl.: Besson, *C. r.* **120**, 191; *Bl.* [3] **13**, 444; v. Bartal, *A.* **345**, 336, 341, 343; *Z. a. Ch.* **55**, 157.

Phosgen addiert sich an Äthylen unter Bildung von β-Chlor-propionylchlorid (Lippmann, *A.* **129**, 85). — Reagiert lebhaft mit Alkoholen und bildet damit zunächst Chlorameisensäureester (Dumas, *A. ch.* [2] **54**, 226; *A.* **10**, 278; Dumas, Peligot, *A. ch.* [2] **58**, 52; *A.* **15**, 39); bei längerer Einw. entstehen neutrale Kohlensäureester (Röse, *A.* **205**, 229). Aus Äthylmercaptan und Phosgen bildet sich $ClOC\cdot S\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 212) (Salomon, *J. pr.* [2] **7**, 254); mit Natrium-Äthylmercaptan entsteht $CO(S\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 218) (Salomon, *J. pr.* [2] **6**, 444). Phosgen gibt mit Glykol bei gewöhnlicher Temperatur Äthylencarbonat $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot O}{CH_2\cdot O}\!>\!CO$ (Syst. No. 2738) (Nemirowsky, *J. pr.* [2] **28**, 439). — Bei der Einw. auf Acetaldehyd entsteht Äthylidenchlorid $CH_3\cdot CHCl_2$ (Eckenroth, *B.* **18**, 518; vgl. Harnitz-Harnitzky, *C. r.* **48**, 649; *A.* **111**, 192; Kekulé, Zincke, *B.* **3**, 129). Phosgen gibt mit Chloral bei Gegenwart gewisser tertiärer Basen (wie Dimethylanilin) die Verbindungen $CO(O\cdot CHCl\cdot CCl_3)_2$ und $ClOC\cdot O\cdot CHCl\cdot CCl_3$ (s. S. 8 u. S. 12) (Bayer & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901** II, 69). Einw. von Phosgen auf Aceton: Wroblewsky, *Z.* **1868**, 565; Kempf, *J. pr.* [2] 1, 414. — Phosgen gibt mit Silbercyanid Kohlenoxyd, Chlorcyan und Silberchlorid (Gintl, *J. pr.* [2] **4**, 362). Phosgen führt Essigsäure bei 110—120° in Acetylchlorid über (Kempf, *J. pr.* [2] **1**, 414). In Gegenwart von Pyridin findet diese Reaktion schon in der Kälte statt und kann dazu dienen, gleichzeitig anwesende Phenole zu acylieren (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 100, 112). Beim Überleiten von Phosgen über erhitzte entwässerte Natriumsalze bezw. über Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen einbasischer Säuren entstehen unter intermediärer Bildung der Chloride die Anhydride dieser Säuren (Hentschel, *B.* **17**, 1285; Hofmann, Schoetensack, D. R. P. 29669; *Frdl.* **1**, 574; Verein f. chem. Ind., D. R. P. 163103, 171787; *C.* **1905** II, 1300; **1906** II, 469). — Phosgen liefert beim Erhitzen mit Acetamid im Einschlußrohr auf 50° als Hauptprodukt N.N'-Diacetyl-harnstoff (s. S. 63), daneben Acetylchlorid, Acetonitril, Kohlendioxyd, Ammoniumchlorid und Chlorwasserstoff (E. Schmidt, *J. pr.* [2] **5**, 63). Mit Propionitril entsteht die Additionsverbindung $C_2H_5\cdot CN + COCl_2$ (s. S. 17) (Henke, *A.* **106**, 285). Die Einw. auf Oxamid bei 170—175° im Einschlußrohr führt zu Carbonyldiharnstoff (s. S. 72), Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff (E. Schmidt, *J. pr.* [2] **5**, 57). Bei längerem Erhitzen von Harnstoff mit Phosgen im Einschlußrohr entsteht zunächst bei 100° Carbonyldiharnstoff (E. Schmidt, *J. pr.* [2] **5**, 39; H. Schiff, *A.* **291**, 374), dann bei höherer Temperatur Cyanursäure (Syst. No. 3889) (Archdeacon, Cohen, *Chem. N.* **72**, 57; vgl. Schmidt; Schiff). Aus Biuret und Phosgen wird zunächst bei 60° Carbonyldibiuret $CO(NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (s. S. 73) (Schmidt; Schiff) und aus diesem und Phosgen bei 140—150° weiterhin Cyanursäure (Schmidt) gebildet. — Beim Leiten von Phosgen über Hydrochloride primärer und sekundärer aliphatischer Amine in der Hitze entstehen alkylierte Carbamidsäurechloride (Gattermann, Schmidt, *B.* **20**, 118; *A.* **244**, 34, 36; Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 85, 90). Bei Einw. von Phosgen in der Kälte auf sekundäre aliphatische Amine in Benzol bezw. Ligroin bilden sich je nach der Verdünnung Dialkylcarbamidsäurechloride oder Tetraalkylharnstoffe (Michler, *B.* **8**, 1665; Michler, Escherich, *B.* **12**, 1163). — 1 Mol.-Gew. Phosgen liefert mit 3 Mol.-Gew. eines Alkylmagnesiumbromids hauptsächlich Trialkylcarbinole, daneben auch Dialkylcarbinole (Grignard, *C. r.* **136**, 816). Die Einw. von Zinkdimethyl auf Phosgen führt zu

Trimethylcarbinol (BUTLEROW, *Z.* **1864**, 385; *J.* **1864**, 496; *Z.* **1870**, 522; vgl. *Bl.* **1863**, 587; *Z.* **1863**, **490**; *J.* **1863**, 475).

Phosgen wirkt auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von Benzophenon (Syst. No. 652) ein; bei kurzer Dauer der Reaktion entsteht daneben Benzoylchlorid (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* **10**, 1854; *C. r.* **85**, 673; *A. ch.* [6] **1**, 517; vgl. ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 465). Aus Phosgen, Toluol und Aluminiumchlorid entsteht Di-p-tolylketon und etwas Paratoluylsäurechlorid (ADOR, CRAFTS, *B.* **10**, 2174; vgl. ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 466). Analog läßt sich auch p-Xylol durch Phosgen in Di-p-xylylketon überführen (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 480). Dagegen wurde aus Durol, Phosgen und Aluminiumchlorid bei 0° bis —10° nur das Chlorid der Durolcarbonsäure, aus Pentamethylbenzol analog nur Pentamethylbenzoylchlorid erhalten (JACOBSEN, *B.* **22**, 1220, 1223). Phosgen reagiert bei 180° bis 200° auf Anthracen unter Bildung von Anthracen-carbonsäure-(9)-chlorid (Syst. No. 954) (GRÄBE, LIEBERMANN, *B.* **2**, 678); bei 240—250° entsteht 10-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9)-chlorid (BEHLA, *B.* **20**, 701). — Phosgen liefert mit Phenol bei 140—150° Phenylchlorformiat und Diphenylcarbonat (Syst. No. 516) (KEMPF, *J. pr.* [2] **1**, 403). — Erzeugt mit Benzaldehyd beim Erhitzen auf 120—130° Benzylidenchlorid (KEMPF, *J. pr.* [2] **1**, 412); jedoch entstehen bei Gegenwart gewisser tertiärer Basen (wie Chinolin) bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindungen $C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot COCl$ und $CO(O\cdot CHCl\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 629) (BAYER & Co., D. R. P. 121 223; *C.* **1901** II, 69). Phosgen (in Toluol) führt p-Dimethylamino-benzaldehyd in p-Dimethylamino-benzalchlorid, MICHLERsches Keton in Tetramethyl-p.p'-diamino-benzophenonchlorid über (STAUDINGER, *B.* **42**, 3977, 3982). — Phosgen liefert beim Erhitzen mit Benzamid auf 160—170° geringe Mengen von symm. Dibenzoylharnstoff (Syst. No. 920); ferner Benzoylchlorid, Benzonitril, Kohlendioxyd, Ammoniumchlorid und Chlorwasserstoff (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 59). — Aus Phosgen und freiem Anilin entsteht Carbanilid (Syst. No. 1627) (HOFMANN, *A.* **70**, 140; HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 499). Phosgen wirkt auf geschmolzenes Anilinhydrochlorid ein unter Bildung von Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1285). Überschüssiges Phosgen gibt mit Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur, besser bei 50° p-Dimethylamino-benzoylchlorid (Syst. No. 1905) (MICHLER, *B.* **9**, 400); beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Phosgen in 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Tetramethyl-p.p'-diamino-benzophenon („MICHLERsches Keton") (Syst. No. 1873); beim Einleiten von Phosgen in nahezu siedendes Dimethylanilin bildet sich die Verbindung $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO]_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1874) (MI., *B.* **9**, 716; MI., DUPERTUIS, *B.* **9**, 1899, 1900); neben diesen Produkten entsteht immer blauvioletter Farbstoff. Bei der Einw. von Phosgen auf Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid entsteht als Hauptprodukt Krystallviolett (Syst. No. 1865) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 26016, 29943; *Frdl.* **1**, 78, 79; HOFMANN, *B.* **18**, 769). Phosgen bildet mit Äthylanilin Äthylphenylcarbamidsäurechlorid (Syst. No. 1639) (MI., *B.* **9**, 399), mit Diphenylamin Diphenylcarbamidsäurechlorid (Syst. No. 1639) (MI., *B.* **8**, 1665; **9**, 396). Gibt mit N.N'-Diphenyl-äthylendiamin $(\text{-}CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ die Verbindungen $\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\\ |\\ CH_2\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>CO$ (Syst. No. 3557) und $[\text{-}CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot COCl]_2$ (Syst. No. 1662) (HANSSEN, *B.* **20**, 784; vgl. MICHLER, KELLER, *B.* **14**, 2182). Setzt sich mit o-Phenylen-diamin um zu o-Phenylen-harnstoff $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3567) (HARTMANN, *B.* **23**, 1047). Mit m-Phenylen-diamin entsteht (polymerer (?)) m-Phenylen-harnstoff (Syst. No. 3567) (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* **14**, 2177; vgl. R. MEYER, *A.* **327**, 7). — Arylmagnesiumverbindungen wirken auf Phosgen ein unter Bildung von Triarylcarbinolen (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 1588). — Bei der Einw. von Phosgen auf die drei isomeren N-[Acetaminobenzyl]-piperidine (Syst. No. 3038) entstehen die entsprechenden N-Acetaminobenzylchloride (Syst. No. 1681, 1682, 1692) und Bis-pentamethylenharnstoff $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$ (Syst. No. 3038) (KÜHN, *B.* **33**, **2900**). Phosgen addiert Pyridin zur Verbindung $COCl_2 + 2C_5H_5N$ (Syst. No. 3051) (MONEL, *Bl.* [3] **21**, 829; VON HEYDEN, D. R. P. 109933; *C.* **1900** II, 460). Bildet auch mit Antipyrin (Syst No. 3561) ein Additionsprodukt (BAYER & Co., D. R. P. 114025; *C.* **1900** II, 930).

Phosgen wirkt auf die Schleimhäute stark reizend und ist sehr giftig; über physiologisches Verhalten vgl.: KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, [Bd. II [Stuttgart 1906], S. 888; R. MÜLLER, *Z. Ang.* **23**, 1489; *C.* **1911** II, 41.

Phosgen findet technische Verwendung zur Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen (vgl. CARO, *B.* **25** Ref., 1062) und von einigen pharmazeutischen Produkten.

Analyse phosgenhaltiger Gase: BERTHELOT, *Bl.* [2] **13**, 15; *A.* **156**, 229.

Verbindung $5COCl_2 + 2AlCl_3$. *B.* Durch Auflösen von wasserfreiem Aluminiumchlorid in verflüssigtem Phosgen (BAUD, *C. r.* **140**, 1688). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrungspunkt: —2°. Löslich in Wasser unter Zersetzung. — Zerfällt bei 30° in die Verbindung $3COCl_2 + 2AlCl_3$ und Phosgen.

Verbindung $3COCl_2 + 2AlCl_3$. *B.* Aus der Verbindung $5COCl_2 + 2AlCl_3$ bei 30° (BAUD, *C. r.* **140**, 1688). Durch Destillation von Aluminiumchlorid in einem Strom von trocknem Phosgen, neben der Verbindung $COCl_2 + 4AlCl_3$ (BAUD). Findet sich auch im käuflichen Aluminiumchlorid, aus dem es durch fraktionierte Sublimation im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom entfernt werden kann (BAUD). — Flüssig. Erstarrungspunkt: +9°. Löslich in Wasser unter Zersetzung. — Zerfällt bei 55° in die Verbindung $COCl_2 + 4AlCl_3$ und Phosgen.

Verbindung $COCl_2 + 4AlCl_3$. *B.* Aus der Verbindung $3COCl_2 + 2AlCl_3$ bei 55° (BAUD, *C. r.* **140**, 1688). Durch Destillation von Aluminiumchlorid in einem Strom von trocknem Phosgen, neben der Verbindung $3COCl_2 + 2AlCl_3$ (BAUD). Findet sich auch im käuflichen Aluminiumchlorid, aus dem es durch fraktionierte Sublimation im Stickstoff- oder Wasserstoffstrome entfernt werden kann (BAUD). — Nadeln. Löslich in Wasser unter Zersetzung. Zersetzt sich bei 150°.

Verbindung $2COCl_2 + PtCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Platinschwamm auf 250° erst im Chlorstrome und dann in Kohlenoxyd (PULLINGER, *B.* **24**, 2291). — Kleine gelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Verliert, stark erhitzt, Chlor und Phosgen.

Verbindung $COCl_2 + C_2H_5 \cdot CN$. *B.* Aus Propionitril und Phosgen unter Wärmeentwicklung (HENKE, *A.* **106**, 286). — Flüssig. Wird durch Wasser zersetzt.

Orthokohlensäuredimethylesterdichlorid $C_3H_6O_2Cl_2 = CCl_2(O \cdot CH_3)_2$. Möglicherweise besitzt die Verbindung $C_3H_6O_2Cl_2$ von DE SONAY (s. bei Methylal, Bd. I, S. 574) diese Konstitution.

Dichlormethanolsulfinsäure, Dichloroxymethansulfinsäure $CH_2O_3Cl_2S = HO \cdot CCl_2 \cdot SO_2H$. Das Kaliumsalz bildet sich bei der Einw. von wäßr. (LOEW, *Z.* **1868**, 518; vgl. *Z.* **1869**, 84) oder absolut-alkoholischer (MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 288) Cyankaliumlösung auf Trichlormethansulfochlorid. — Zerfließliche Nadeln (L.). Sehr leicht zersetzbar (L.). — Das Kaliumsalz liefert mit Phosphorpentachlorid ein flüssiges Chlorid, aus welchem durch Anilin das Anilid $HO \cdot CCl_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1665) entsteht (MC G.). Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (L.). Beim Kochen mit Kalilauge werden Kaliumchlorid und Kaliumsulfit gebildet (L.). — $KCHO_3Cl_2S$. Tafeln (L.).

Trichloressigsäuretrichlormethylester, Perchloressigsäuremethylester $C_3O_2Cl_6 = CCl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Man leitet im Sonnenlicht Chlor in Trichloressigsäuremethylester ein (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **273**, 59; vgl. CLOËZ, *A. ch.* [3] **17**, 311; *A.* **60**, 262). Wird durch Elektrolyse der Trichloressigsäure (am besten aus der konz. Lösung einer Mischung ihres Natrium- und Zinksalzes) erhalten (ELBS, KRATZ, *J. pr.* [2] **55**, 504). — Krystalle. F: 34° (A., EM.; EL., K.). Kp: 191—192°; Kp_{10}: 73—74°; D_4^{15}: 1,67331 (A., EM.). Löslich ohne Zersetzung in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol (EL., K.). — Durch Wasser entstehen Trichloressigsäure, Phosgen und Chlorwasserstoff (EL., K.). Durch wenig Alkohol erhält man Trichloressigsäureäthylester und Chlorameisensäureäthylester, durch viel Alkohol in der Wärme statt des letzteren Kohlensäureester (EL., K.). Durch Anilin entsteht Carbanilid neben Anilinsalzen (EL., K.).

Oxalsäure-bis-[trichlormethyl]-ester, Perchloroxalsäuredimethylester $C_4O_4Cl_6 = CCl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CCl_3$. *B.* Durch Behandeln von Oxalsäuredimethylester mit Chlor im Sonnenlichte (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 344; *A.* **64**, 313). — Blättchen. Schmilzt bei gelinder Wärme. — Zerfällt bei 350—400° in Phosgen und Kohlenoxyd. Alkalien spalten in Oxalsäure, Kohlensäure und Salzsäure. Mit trocknem Ammoniak entstehen Ammoniumchlorid und Harnstoff. Mit Alkoholen erhält man Ester der Oxalsäure und der Chlorameisensäure.

Kohlensäure-methyl-trichlormethyl-ester $C_3H_3O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuretrichlormethylester (s. u.) und Methylalkohol (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 103, 314). — Kp_{42}: 91°. — Zersetzt sich beim Kochen unter Atmosphärendruck in Chlorameisensäuremethylester und Phosgen. Liefert bei erschöpfender Chlorierung Kohlensäure-bis-[trichlormethyl]-ester.

Kohlensäure-bis-[trichlormethyl]-ester, Perchlorkohlensäuredimethylester $C_3O_3Cl_6 = CCl_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CCl_3$. *B.* Durch Chlorieren von Kohlensäuredimethylester im Sonnenlichte (COUNCLER, *B.* **13**, 1698). Durch erschöpfende Chlorierung von Kohlensäure-methyl-trichlormethyl-ester (s. o.) (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 315). — Erstickend riechende Krystalle (aus Äther). F: 78—79° (C.). Destilliert unzersetzt. — Bildet mit Aldehyden $R \cdot CHO$ bei Gegenwart gewisser tertiärer Basen dieselben Verbindungen des Typus $R \cdot CHCl \cdot O \cdot COCl$ und $[R \cdot CHCl \cdot O]_2CO$, die auch Phosgen liefert (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901** II, 69). Gibt mit Pyridin bezw. Antipyrin dieselben Additionsprodukte, die aus diesen Basen

und Phosgen entstehen (VON HEYDEN, D. R. P. 109933; *C.* **1900** II, 460; BAYER & Co., D. R. P. 114025; *C.* **1900** II, 930).

Chlorameisensäuretrichlormethylester, Perchlormethylformiat $C_2O_2Cl_4 = CCl_3 \cdot O \cdot COCl$. *B.* Beim erschöpfenden Chlorieren von Ameisensäuremethylester (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **36**, 211; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 352; *A.* **64**, 315) oder Chlorameisensäuremethylester (H., *J. pr.* [2] **36**, 100) im Sonnenlicht. — Erstickend riechende Flüssigkeit. Kp: 127,5—128° (korr.); D^{14}: 1,6525 (H., *J. pr.* [2] **36**, 100). — Zersetzt sich schon beim Kochen, glatt oberhalb 300° in Phosgen (H., *J. pr.* [2] **36**, 101, 102, 306). Wird von einer kleinen Menge Aluminiumchlorid in Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd zerlegt (H., *J. pr.* [2] **36**, 307). Beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung entstehen Kaliumchlorid und Kohlendioxyd (H., *J. pr.* [2] **36**, 214). Ammoniak wirkt heftig ein und liefert Ammoniumchlorid und Harnstoff (H., *J. pr.* [2] **36**, 214, 309). Mit Methylalkohol entsteht Kohlensäure-methyl-trichlormethyl-ester $CCl_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ (s. o.) (H., *J. pr.* [2] **36**, 103, 314). Chlorameisensäuretrichlormethylester wirkt lebhaft auf wasserfreies Natriumacetat ein unter Bildung von Essigsäureanhydrid, Natriumchlorid und Kohlendioxyd (H., *J. pr.* [2] **36**, 103). Benzol liefert mit Chlorameisensäuretrichlormethylester in Gegenwart von Aluminiumchlorid Triphenylmethylchlorid (H., *J. pr.* [2] **36**, 311). Mit wäßr. Natriumphenolatlösung gibt Chlorameisensäuretrichlormethylester je nach den angewandten Mengenverhältnissen Diphenylcarbonat oder Chlorameisensäurephenylester (H., *J. pr.* [2] **36**, 315). Chlorameisensäuretrichlormethylester bildet bei Gegenwart gewisser tertiärer Basen mit Aldehyden $R \cdot CHO$ dieselben Verbindungen des Typus $R \cdot CHCl \cdot O \cdot COCl$ und $(R \cdot CHCl \cdot O)_2CO$, die auch Phosgen liefert (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901** II, 69). Mit Anilin entsteht Carbanilid und mit diesem Phenylisocyanat (H., *J. pr.* [2] **36**, 310). Bei der Einw. von Chlorameisensäuretrichlormethylester auf Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid bildet sich Krystallviolett (Syst. No. 1865) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 29960; *Frdl.* **1**, 92; Höchster Farbw., D. R. P. 34607; *Frdl.* **1**, 92). Mit Pyridin bezw. Antipyrin resultieren dieselben Additionsprodukte, die aus diesen Basen und Phosgen entstehen (VON HEYDEN, D. R. P. 109933; *C.* **1900** II, 460; BAYER & Co., D. R. P. 114025; *C.* **1900** II, 930). — Wirkt erstickend und die Schleimhäute entzündend, ohne die Tränendrüsen zu reizen (H., *J. pr.* [2] **36**, 100).

Perchlordimethyläther, Perchlordimethyloxyd $C_2OCl_6 = (CCl_3)_2O$. *B.* Beim Behandeln von $a.a.a'.a'$-Tetrachlor-dimethyläther (Bd. II, S. 25) mit Chlor im Sonnenlicht (REGNAULT, *A.* **34**, 33; DE SONAY, *B.* **27** Ref., 338). — Heftig riechendes Öl. Siedet bei 98° (unter teilweiser Zersetzung in Phosgen und Tetrachlorkohlenstoff); $D^{18,3}$: 1,538 (DE S.).

Trichlormethansulfinsäure $CHO_2Cl_3S = CCl_3 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine absolut-alkoholische Lösung von Trichlormethansulfochlorid (LOEW, *Z.* **1869**, 82; vgl. KOLBE, *A.* **54**, 155). Bei der Reduktion von Trichlormethansulfochlorid in absolutem Alkohol durch Schwefeldioxyd (MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 297; vgl. K., *A.* **54**, 153). Bei der Einw. von wäßr. Kaliumsulfitlösung auf Trichlormethansulfochlorid (RATHKE, *A.* **161**, 149). Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf Trichlormethansulfochlorid (LOEW, *Z.* **1869**, 83; MC G., *J. pr.* [2] **30**, 294). Das Kaliumsalz bildet sich [neben dem Kaliumsalz der Dichloroxymethansulfinsäure (S. 17) und anderen Produkten] bei der Einw. von Kaliumcyanid auf Trichlormethansulfochlorid (LOEW, *Z.* **1869**, 84; vgl. *Z.* **1868**, 518; MC G., *J. pr.* [2] **30**, 288). — Krystallinisch (L.). — Trichlormethansulfinsäure und ihre Salze sind zersetzlich (L.). Beim Kochen von Trichlormethansulfinsäure mit Kalilauge entsteht dichlormethansulfonsaures Kalium (Bd. II, S. 25) (K., *A.* **54**, 155, 164; vgl. R.; MC G.). Chlor (K., *A.* **54**, 154), Brom und Salpetersäure liefern Chlorid, Bromid bezw. Nitrit der Trichlormethansulfonsäure (s. u.) (L.). — $NH_4CO_2Cl_3S$. Blätter (aus Wasser) (L.), Prismen aus Benzol (MC G., *J. pr.* [2] **30**, 296 Anm.). — $NaCO_2Cl_3S$. Blättchen (L.).

Trichlormethansulfonsäure $CHO_3Cl_3S = CCl_3 \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Das Bariumsalz erhält man durch Digerieren des Trichlormethansulfochlorides $CCl_3 \cdot SO_2Cl$ (s. u.) mit konz. Barytlösung (KOLBE, *A.* **54**, 158; MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 284). — Äußerst zerfließliche, kleine Prismen mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt bei 130° im Krystallwasser (K.). Starke Säure (K.). — Zerfällt beim Sieden teilweise in Phosgen, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff (K.). Wird durch Kochen mit konz. Salpetersäure, Königswasser oder Chromsäure nicht verändert (K.). Beim Auflösen von Zink in Trichlormethansulfonsäure entsteht Dichlormethansulfonsäure (Bd. II, S. 25), bei der Einw. von Zink in schwefelsaurer Lösung daneben Chlormethansulfonsäure (Bd. I, S. 582), welche sich auch bei der elektrolytischen Reduktion von Trichlormethansulfonsäure in schwefelsaurer Lösung bildet; bei der elektrolytischen Reduktion in neutraler Lösung, sowie bei der Reduktion mit Kaliumamalgam entsteht Methansulfonsäure $CH_3 \cdot SO_3H$ (Syst. No. 325) (KOLBE, *A.* **54**, 164, 168, 174, 176; vgl. auch MC G., *J. pr.* [2] **30**, 298). Einw. von Kalilauge bei 120°: JAZUKOWITSCH, *Z.* **1871**, 236. Beim Erhitzen

von trichlormethansulfonsaurem Kalium mit Kaliumsulfitlösung auf 100° entsteht dichlormethansulfonsaures Kalium; erhitzt man auf 120—130°, so wird methandisulfonsaures Kalium $CH_2(SO_3K)_2$ (s. Bd. I, S. 579) gebildet (RATHKE, *A.* **161**, 151). — $KCO_3Cl_3S + H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt erst oberhalb 300° glatt in Phosgen, Schwefeldioxyd und Kaliumchlorid (K.). — $Cu(CO_3Cl_3S)_2 + 5H_2O$. Blaue Tafeln. Verliert bei 180° 2 Mol. Wasser (K.). — $AgCO_3Cl_3S + H_2O$ Prismen (K.). — $Ba(CO_3Cl_3S)_2 + aq.$ Blättchen oder Tafeln. Enthält bei 100° noch 1 Mol. H_2O, wird bei 150° wasserfrei (K.). — $Pb(CO_3Cl_3S)_2 + 2H_2O$. Tafeln (K.). — $Fe(CO_3Cl_3S)_2 + 5H_2O$. Hellgrüne Prismen. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum, sowie bei 100° 2 Mol. H_2O, bei höherer Temperatur den Rest (Mc G., *J. pr.* [2] **30**, 285).

Trichlormethansulfonsäureisoamylester $C_6H_{11}O_3Cl_3S = CCl_3 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Trichlormethansultochlorid und Isoamylalkohol (CARIUS, *A.* **113**, 36). — Öl. Zersetzt sich bei 150°. Ziemlich beständig gegen heißes Wasser.

Trichlormethansulfochlorid $CO_2Cl_4S = CCl_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff $CS_2 + 5Cl_2 + 2H_2O = CCl_3 \cdot SO_2Cl + 4HCl + SCl_2$ (BERZELIUS, MARCET, *Gilberts Annalen d. Phys.* **48**, 161; KOLBE, *A.* **54**, 152; LOEW, *Z.* **1869**, 82 Anm.). Durch 2—3-wöchiges Stehen von Perchlormethylmercaptan $CCl_3 \cdot SCl$ (Syst. No. 212) mit Salpetersäure (D: 1,2) (RATHKE, *B.* **3**, 860; *A.* **167**, 202). Aus Trichlormethansulfinsäure $CCl_3 \cdot SO_2H$ (s. o.) und Chlor (K., *A.* **54**, 154; LOEW, *Z.* **1869**, 82). — Campherartige Krystalle. Besitzt einen durchdringenden charakteristischen Geruch und reizt heftig zu Tränen (K., *A.* **54**, 150). F: 135°; Kp: 170° (K.). Sublimiert leicht (K.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (K.). Läßt sich unverändert aus siedendem Wasser und siedendem verdünntem Alkohol umkrystallisieren (HANTZSCH, *A.* **296**, 86). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 274. — Trichlormethansulfochlorid zerfällt bei Dunkelrotglut in Schwefeldioxyd, Tetrachloräthylen und Chlor (K.). Zerfällt beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 200° in Schwefeldioxyd, Tetrachlorkohlenstoff, Phosgen und Thionylchlorid (NÖLTING, *Bl.* [2] **37**, 393). Löst sich unverändert in siedender rauchender Salpetersäure (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 287). Wird zu Trichlormethansulfinsäure reduziert: durch Schwefelwasserstoff in absolut-alkoholischer Lösung (LOEW, *Z.* **1869**, 82; vgl. KOLBE, *A.* **54**, 155), durch Schwefeldioxyd in absolut-alkoholischer Lösung (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 297; vgl. K., *A.* **54**, 153), durch wäßr. Kaliumsulfitlösung (RATHKE, *A.* **161**, 149) und durch Ammoniak (unter Entwicklung von Stickstoff) (LOEW, *Z.* **1869**, 83; Mc GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 294); durch Einw. von Kaliumcyanid werden Trichlormethansulfinsäure und Dichloroxymethansulfinsäure $HO \cdot CCl_2 \cdot SO_2H$ (s. S. 17) gebildet (LOEW, *Z.* **1868**, 518; **1869**, 84; Mc G., *J. pr.* [2] **30**, 288). Trichlormethansulfochlorid liefert beim Erhitzen mit viel konz. Schwefelsäure Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff und Phosgen (K.) Zerfällt beim Erhitzen mit absolutem Alkohol im Einschlußrohr hauptsächlich in Schwefeldioxyd und Tetrachlorkohlenstoff; außerdem entstehen Trichlormethansulfonsäure und Äthylchlorid (CARIUS, *A.* **111**, 105, 107). Über die Einw. von alkoholischem Natriumäthylat vgl. CRUM BROWN, COWIE, *C.* **1908** I, 1041. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Trichlormethansulfochlorid in 4 Mol.-Gew. Anilin bildet sich $NH_2^4 \cdot C_6H_4 \cdot C^1(NH \cdot C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1905) (MICHLER, WALDER, *B.* **14**, 2174); über die Einw. von Anilin vgl. ferner: Mc GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 290; HANTZSCH, *A.* **296**, 87. Mit Dimethylanilin entstehen symm. Tetramethyl-p.p'-diamino-benzophenon $CO[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1873) und Tetramethyl-p.p'-diamino-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1787) (MICHLER, MORO, *B.* **12**, 1168); weiterhin werden bei dieser Umsetzung und ähnlichen Reaktionen Farbstoffe gebildet (ESPENSCHIED, D. R. P. 14621; *Frdl.* **1**, 68).

Trichlormethansulfobromid $CO_2Cl_3BrS = CCl_3 \cdot SO_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Trichlormethansulfinsäure (LOEW, *Z.* **1869**, 83). — Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol im Einschlußrohr auf 100—110° in Trichlorbrommethan und Schwefeldioxyd (LOEW, *Z.* **1869**, 624).

Trichlormethansulfonitrit $CO_4NCl_3S = CCl_3 \cdot SO_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus Trichlormethansulfinsäure (s. o.) und Salpetersäure (LOEW, *Z.* **1869**, 83). — Feste Masse von heftigem Geruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Liefert mit Zink und Salzsäure Ammoniak und Methylmercaptan. Wird von Laugen zersetzt.

Kohlensäure-chlorid-bromid, Carbonylchlorobromid $COClBr$. *B.* Scheint sich im Gemisch mit anderen Produkten bei 10-stündigem Erhitzen von Phosgen mit dem doppelten Gewicht Borbromid auf 150° zu bilden (BESSON, *C. r.* **120**, 191; *Bl.* [3] **13**, 444; vgl. v. BARTAL, *A.* **345**, 336, 343; *Z. a. Ch.* **55**, 157). Entsteht durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile Phosgen und Aluminiumbromid im Einschlußrohr auf 140—145° (v. BA., *Z. a. Ch.* **55**, 157). — Farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit von Phosgengeruch. Kp: 25°; D^{15}: 1,82 (v. BA., *Z. a. Ch.*

55, 158). — Zieht an der Luft Wasser an und trübt sich dabei; färbt sich am Sonnenlicht gelblich (v. BA.; *Z. a. Ch.* **55**, 158). Reagiert mit Dimethylanilin unter Bildung von Krystallviolett (v. BA., *Z. a. Ch.* **55**, 158).

Kohlensäuredibromid, Kohlenoxybromid, Carbonylbromid, Bromkohlenoxyd $COBr_2$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge durch Oxydation von Bromoform mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (EMMERLING, *B.* **13**, 874; v. BARTAL, *A.* **345**, 335). Entsteht im Gemisch mit anderen Verbindungen bei 10-stündigem Erhitzen von Phosgen mit dem doppelten Gewicht Borbromid auf 150° (BESSON, *C. r.* **120**, 191; *Bl.* [3] **13**, 444; v. BA., *A.* **345**, 336, 343). Entsteht in geringer Menge aus Kohlenoxyd und Bromdampf bei Anwesenheit von Aluminiumbromid oder bei Einw. dunkler elektrischer Entladungen (v. BA., *A.* **345**, 345). Scheint bei der Einw. von Brom auf Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) bei 100° zu entstehen (BROCHET, *Bl.* [3] **17**, 223). — *Darst.* 100 g trockner Tetrabromkohlenstoff werden mit 90 ccm konz. (97—99%iger) Schwefelsäure auf 150—160° (Badtemperatur) erhitzt; das Destillat wird durch Schütteln mit Quecksilber und dann mit Antimonpulver gereinigt (v. BA., *A.* **345**, 349). — Farblose, schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedet bei 64—65° (unter beginnender Zersetzung); D^{15}: 2,45 (v. BA.). — Wird bei Rotglut völlig zersetzt (v. BA.). Sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel (v. BA.). Wird von Wasser (etwas langsamer als Phosgen) gespalten in Kohlendioxyd und Bromwasserstoff (v. BA.). Gibt mit Dimethylanilin p-Brom-dimethylanilin, mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumbromid oder Zinkbromid Krystallviolett (v. BA.).

Dijodmethandisulfonsäure $CH_2O_6I_2S_2 = CI_2(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 15 g gepulvertem Jod in die mit 22 g Kaliumdisulfit, gelöst in 88 g Wasser, versetzte Lösung von 20 g diazomethandisulfonsaurem Kalium in 120 g Wasser unter Kühlung (v. PECHMANN, MANCK, *B.* **28**, 2379). — $K_2CO_6I_2S_2$. Glänzende Blättchen (aus kochendem Wasser).

Monoamid der Kohlensäure, Carbamidsäure.

Kohlensäuremonoamid, Aminomethansäure, Aminoameisensäure, Carbamidsäure (Carbaminsäure) $CH_3O_2N = H_2N \cdot CO_2H$. Nicht in freiem Zustande bekannt. — *V.* Carbamidsaure Salze finden sich im Serum des Hundeblutes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **12**, 423), im alkalischen Harn des Pferdes (DR.; vgl. NOLF, *H.* **23**, 505), im Harn von Menschen und Tieren nach Kalkfütterung (ABEL, MUIRHEAD, *A. Pth.* **31**, 15). Vgl. ferner: ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 3. Aufl. [Berlin 1914], Bd. I, S. 581; HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 8. Aufl. [Wiesbaden 1914], S. 645. — *B.* Carbamidsaures Ammonium bildet sich beim Zusammentreffen von Kohlendioxyd und Ammoniak in der Kälte, und zwar sowohl der trocknen als der feuchten Gase; es verbinden sich zwei Volume NH_3 mit einem Volum CO_2 (GAY-LUSSAC; DAVY; ROSE, *A.* **30**, 47): $2NH_3 + CO_2 = H_2N \cdot CO_2 \cdot NH_4$. Carbamidsaures Ammonium findet sich daher auch im käuflichen festen Ammoniumcarbonat. Selbst beim Einleiten von NH_3 und CO_2 in Wasser bildet es sich (KOLBE; vgl. DIVERS, *J.* **1870**, 269; DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 181). Es entsteht auch bei der Oxydation von Glycin, Leucin und Tyrosin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **12**, 417; **16**, 187). Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Natriumcyanamid mit wäßr. Alkohol (DR., *J. pr.* [2] **11**, 330); durch Einw. von Kohlendioxyd auf Natriumammonium unterhalb —50° (RENGADE, *C. r.* **138**, 630; *Bl.* [3] **31**, 565). — Versucht man die Carbamidsäure aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit zu setzen, so entwickelt sich sofort Kohlendioxyd (DR.). — Nachweis: NOLF, *H.* **23**, 505. Quantitative Bestimmung in tierischen Flüssigkeiten: MACLEOD, HASKINS, *C.* **1905** I, 469.

Salze (Carbamate). Die Carbamate sind beständiger als die freie Säure, doch zersetzen sie sich in wäßr. Lösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, unter Bildung von Ammoniak und Carbonat (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 180). Alkalicarbamate können von Alkalicarbonaten dadurch unterschieden werden, daß sie in frisch bereiteter, verdünnter Lösung mit Chlorcalcium keinen Niederschlag geben (DR., *J. pr.* [2] **16**, 183; vgl. NOLF, *H.* **23**, 505). Beim Glühen der Carbamate entstehen Wasser und Cyanate bezw. deren weitere Zersetzungsprodukte (DR., *J. pr.* [2] **16**, 199).

$NH_4CH_2O_2N$. *Darst.* Man leitet in abgekühlten absoluten Alkohol trocknes Kohlendioxyd und Ammoniak, erhitzt die ausgeschiedenen Krystalle mit dem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100—110° und preßt sie dann ab (BASAROW, *J. pr.* [2] **1**, 283; vgl. MENTE, *A.* **248**, 235). — Blättchen (aus Alkohol) (BA.), hygroskopisches Krystallmehl, das an

der Luft nicht zerfließt, sondern sich zusammenballt (ME.). In trockner Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig (DIVERS; ME.). Löst sich unter Abkühlung in $1^1/_2$ Tln. Wasser (DI.); löst sich in 2 Tln. konz. Ammoniak von 15° und kann daraus durch Abkühlen krystallisiert erhalten werden (DI.). Verwandelt sich beim Liegen an der Luft allmählich in Ammoniumcarbonat (ME.). Zerfällt bei 59—60° vollständig in Kohlendioxyd und Ammoniak (DI.). Dissoziationsspannung: NAUMANN, *A.* **160**, 1; *B.* **18**, 1157; HORSTMANN, *A.* **187**, 48; ERCKMANN, *B.* **18**, 1154. Verwandelt sich in wäßr. Lösung teilweise in Ammoniumcarbonat (DR., *J. pr.* [2] **16**, 182; vgl. NOLF, *H.* **23**, 506; MACLEOD, HASKINS, *C.* **1906** I, 1820). Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130—140° teilweise in Harnstoff über (BASAROW; BOURGEOIS, *Bl.* [3] 17, 476). — $NaCH_2O_2N + aq$. *B.* Man versetzt eine konz. Lösung des Ammoniumsalzes in Ammoniak mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 195). Prismen. Verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. Das wasserhaltige Salz hinterläßt beim Glühen Natriumcarbonat, das wasserfreie Natriumcyanat. — KCH_2O_2N. *B.* Bei der Einw. von $KO\cdot C_2H_5$ auf carbamidsaures Ammonium in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (DR., *J. pr.* [2] **16**, 198). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Kaliumammonium unterhalb —50°, neben Ammoniumcarbamat, das durch Erwärmen im Vakuum auf 50° entfernt wird (RENGADE, *Bl.* [3] **31**, 568). Zerfließliche Nadeln (DR.). — $Ca(CH_2O_2N)_2 + H_2O$. *Darst.* Man leitet in starkes wäßr. Ammoniak Kohlendioxyd ein, setzt Kalkmilch hinzu, solange diese sich löst, filtriert direkt in das gleiche Volum auf 0° abgekühlten absoluten Alkohol und wäscht den Niederschlag mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und starkem Ammoniak (DR.). Prismen (aus warmem Ammoniak) (DR.); wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Alkohol bei langsamer Krystallisation in charakteristischen Kreuzformen abgeschieden (NOLF, *H.* **23**, 514). Zersetzt sich ziemlich rasch an der Luft (DR.). Löst sich klar in Wasser, die Lösung wird rasch trübe (DR.). Die Lösung des Salzes in Ammoniak ist um so beständiger, je konzentrierter das Ammoniak ist (DR.). Hinterläßt bei 100° ein Gemenge von Calciumcarbonat und unzersetztem Salz (DR.). Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium (DR.). Wird von Säuren, selbst von Essigsäure, sofort unter Aufbrausen zerlegt (DR.). — $Sr(CH_2O_2N)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich in wäßr. Lösung noch schneller als das Calciumsalz. Die ammoniakalische Lösung ist beständiger (DR.).

Carbamidsäure-methylester, Urethylan $C_2H_5O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorcyan und Methylalkohol (ECHEVARRIA, *A.* **79**, 110). Aus Carbamidsäurechlorid und Methylalkohol (GATTERMANN, *A.* **244**, 39). — *Darst.* Trocknes Ammoniak wird in eine Lösung von Chlorameisensäuremethylester in Benzol eingeleitet (THIELE, DENT, *A.* **302**, 249 Anm.). — Längliche Tafeln. F: 52° (E.; G.), 54,2° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 514). Kp: 177° (E.); Kp_{14}: 81,5—82,5° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 523). $D_4^{55,6}$: 1,1361 (O. SCH., *Ph. Ch.* **58**, 514); $D_4^{56,9}$: 1,1358; $D_4^{101,2}$: 1,0872; $D_4^{150,9}$: 1,0334 (GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1554). 100 Tle. Wasser lösen bei 11° 217 Tle., 100 Tle. Alkohol bei 15° 73 Tle. (E.). $n_D^{55,6}$: 1,41253 (O. SCH., *B.* **36**, 2475; *Ph. Ch.* **58**, 523). Mol.-Refr.: O. SCH. Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: GU., B. — Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt (BISCHOFF, *B.* **7**, 1079). — Physiologisches Verhalten: BINET; vgl. S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 488.

Acetyl-carbamidsäure-methylester, Acetyl-urethylan $C_4H_7O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbamidsäuremethylester und Acetylchlorid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 292; KL., *R.* **9**, 140). — Tafeln (aus Äther). F: 93°. Sehr leicht löslich in Chloroform. — Wird von wäßr. salpetriger Säure in Essigsäure, Kohlensäure, Stickstoff und Methylalkohol zerlegt (KL.). — Physiologisches Verhalten: BINET; vgl. S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 488.

Butyryl-carbamidsäure-methylester, Butyryl-urethylan $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbamidsäuremethylester und Butyrylchlorid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 293). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). F: 107—108°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

[Diäthylmalonyl]-bis-[carbamidsäure-methylester], [Diäthylmalonyl]-diurethylan $C_{11}H_{18}O_6N_2 = (C_2H_5)_2C(CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 200 Tle. Diäthylmalonylchlorid mit 160—180 Tln. Urethylan auf 115—150° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung (W. TRAUBE, D. R. P. 179946; *C.* **1907** I, 433). — Dickes Öl. Mischbar mit Äther und Benzol. Wird von wäßr. Alkalien und Ammoniak gelöst und durch Säurezusatz wieder abgeschieden.

Carbomethoxy-carbamidsäure-methylester, Iminodiameisensäure-dimethylester, Ammoniakdicarbonsäure-dimethylester $C_4H_7O_4N = HN(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Carbamidsäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester,

gelöst in der vierfachen Menge Toluol, mit 2 At.-Gew. Natrium (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 294; KL., *R.* **9**, 141); der erhaltene Niederschlag wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. — Glänzende Nadeln (aus Äther). F: 134° (FR., KL.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, wenig in Äther, unlöslich in Ligroin (KL.). — Wird von salpetriger Säure und von konz. Salpetersäure nicht angegriffen (FR., KL.; KL.).

Carbamidsäure-äthylester, Urethan $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Ammoniak (DUMAS, *A.* **10**, 284). Aus Kohlensäurediäthylester und Ammoniak bei längerem Stehen (CAHOURS, *A.* **56**, 266) oder beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr (NATANSON, *A.* **98**, 287). Aus Carbamidsäurechlorid (s. S. 31) und Alkohol, neben Allophansäureester $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 40). Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Alkohol, neben Allophansäureester (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **54**, 370; **58**, 260). Die Lösung von Chlorcyan in Alkohol enthält nach einiger Zeit Carbamidsäureester und Kohlensäureester (WURTZ, *A.* **79**, 286). Entsteht aus Carbäthoxy-isocyanat $OC:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch konz. Schwefelsäure (DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2395). Beim Einleiten von Dicyan in (nicht ganz gesättigte) alkoholische Salzsäure unter Kühlung, neben viel Oxalsäure-bis-iminoäthyläther (Bd. II, S. 547), Äthylchlorid und Ameisensäureester (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1481). Bei längerem Kochen von Harnstoff mit Alkohol (HOFMANN, *B.* **4**, 268). Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol auf 120—130° (BUNTE, *A.* **151**, 181). — *Darst.* Zu starker alkoholischer Salzsäure gibt man langsam eine Lösung von Kaliumcyanat in der eben genügenden Menge warmen 50%igen Alkohols, läßt 24 Stunden stehen, neutralisiert dann den Überschuß wäßr. Salzsäure mit Bariumcarbonat, filtriert, verjagt den größten Teil des Alkohols durch Destillation, den Rest im Vakuum-Exsiccator und entzieht dem Rückstand das Urethan durch Äther (FOLIN, *Am.* **19**, 341). Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Harnstoff-nitrat mit 5 Tln. Alkohol auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, destilliert den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt die Lösung mit Äther aus; Ausbeute 70% (ANDREOCCI, *B.* **25** Ref., 639).

Blättchen. F: 49° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 514; *B.* **36**, 2475), 49—50° (CREATH, *B.* **8**, 384). Kp: 180° (WURTZ, *A.* **79**, 287), 184° (CLOËZ, *A.* **104**, 324); Kp_{760}: 184° (O. SCH.). D_{20}^{20}: 1,11 (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242); D_4^{52}: 1,0560 (O. SCH.); $D^{65,1}$: 1,0395; $D^{107,6}$: 1,0006; $D^{123,6}$: 0,9509 (GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1553). — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin (JAFFÉ, *H.* **14**, 396). Löslichkeit in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Chloroform, Toluol und Dichte der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, *C.* **1902** II, 1239. Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BUECHNER, *Ph. Ch.* **54**, 678. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 543. Verwendung als Lösungsmittel für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen: CASTORO, *G.* **28** II, 318; BRUNI, TROVANELLI, *R. A. L.* [5] **13** II, 180; *G.* **34** II, 353; BRUNI, MANUELLI, *Z. El. Ch.* **10**, 602; *G.* **35** I, 451. — n_D^{52}: 1,41439 (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 522; *B.* **36**, 2475). Molekular-Refraktion: O. SCH. Phosphoresciert nach Belichtung bei —180° (DEWAR, *Chem. N.* **70**, 253). — Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, BAUD, *C. r.* **132**, 1553. Oberflächenspannung: TRAUBE, *B.* **42**, 2186. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 397,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3. Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 337.

Urethan liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° Cyanursäure und Alkohol (SMOLKA, *M.* **11**, 206). Zerfällt schon in der Kälte (MULDER, *R.* **6**, 170) bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali (ARTH, *Bl.* [2] **41**, 334; *A. ch.* [6] **8**, 430) oder beim Erhitzen in Benzollösung mit Natrium (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4185) in Alkalicyanat und Alkohol. Natrium wirkt auf die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der Mononatriumverbindung $NaC_3H_6O_2N$ (s. u.) ein (KRAFT, *B.* **23**, 2785). — Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Urethan bei 90—100° entsteht Dichloräthylidendiurethan $CHCl_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (SCHMID, *J. pr.* [2] **24**, 120), bei Gegenwart von Jod im Sonnenlicht Trichloräthylidendiurethan (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4067). Beim Kochen von Urethan mit Brom und Eisen entsteht Tribromäthylidendiurethan (DIELS, OCHS, *B.* **40**, 4573). Beim Schütteln von Urethan mit Brom und Sodalösung entsteht die Verbindung $4NBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaBr$ (s. S. 28) (HANTZSCH, *B.* **27**, 1251). — Urethan liefert beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid auf 70° Allophansäureester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 205), beim Erhitzen auf 80° (im geschlossenen Rohr) neben Äthylchlorid eine weiße plastische Masse, wahrscheinlich schwefelsauren Allophansäureester (EPHRAIM, *B.* **35**, 777; vgl. *B.* **39**, 1705). Behandelt man Urethannatrium in Benzol mit Sulfurylchlorid in der Kälte, so entsteht Sulfourethan $SO_2(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $SO_2[O\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$ (s. S. 23) (EPHRAIM, *B.* **35**, 777). Beim Kochen von Urethan mit Thionylchlorid und Benzol (SCHRÖTER, LEWINSKI, *B.* **26**, 2171) oder mit Phosphoroxychlorid (FOLIN, *Am.* **19**, 343) entsteht Allophan-

säureester. Einw. von Phosphorpentachlorid auf Urethan: Fo., *Am.* **19**, 341. — Urethan zerfällt bei der Einw. von salpetriger Säure in wäßr. Lösung in Alkohol, Äthylen, Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasser (THIELE, DENT, *A.* **302**, 266). Geht beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° in Harnstoff über (NATANSON, *A.* **98**, 287; vgl. JAFFÉ, *H.* **14**, 398). — Tropfenweiser Zusatz von Natronlauge zu einer wäßr. oder wäßr.-alkoholischen Lösung von 8—10 Mol.-Gew. Urethan und 1 Mol.-Gew. Silbernitrat bewirkt Bildung eines zuerst hellgelben, dann orangefarbenen Niederschlags, der durch Wasser unter Schwarzfärbung zersetzt wird und mit Schwefelwasserstoff Urethan regeneriert (LEY, SCHAEFER, *B.* **35**, 1317; vgl. MULDER, *R.* **6**, 190).

Urethan kondensiert sich in Gegenwart von Salzsäure mit Aldehyden unter Wasseraustritt zu Alkylidendiurethanen $R\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (BISCHOFF, *B.* **7**, 628, 1078; HANTZSCH, *B.* **27**, 1249; SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 51). Mit Formaldehyd-Lösung entsteht in Gegenwart von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und in verdünnter Lösung Methylendiurethan $CH_2(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (CONRAD, HOCK, *B.* **36**, 2206), in der Wärme dagegen hauptsächlich Anhydroformaldehydurethan $\begin{matrix} & CH_2—N\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot N——CH_2 & \end{matrix}$ (Syst. No. 3460) (CON., HOCK; vgl. BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 39). Aus Formaldehyd und Urethan entsteht bei Gegenwart von Barytwasser N-Oxymethyl-urethan $HO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 130). Urethan liefert mit Chloral in Gegenwart von konz. Salzsäure Chloralurethan $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (BISCHOFF, *B.* **7**, 631; DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4065), in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure Trichloräthylidendiurethan $CCl_3\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (DIELS, SEIB). — Bei der Einw. von Säureestern auf die Natrium-Verbindung des Urethans entstehen Acyl-urethane $R\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (DIELS, *B.* **36**, 738; DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 297; RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 449; vgl. auch HANTZSCH, *B.* **27**, 1250). Aus Natriumurethan und Chlorameisensäureester entstehen Ammoniakdicarbonsäureester $NH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (KRAFT, *B.* **23**, 2786) und Ammoniaktricarbonsäureester $N(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ (DIELS, *B.* **36**, 736). Bei der Kondensation von Natriumurethan mit Oxalesterchlorid entstehen die Ester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ und $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3680). Urethan liefert beim Erhitzen mit Phosgen im geschlossenen Rohr auf 75° (nicht rein dargestelltes) Chlorformyl-urethan $ClOC\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ neben Allophansäureester und Carbonyldiurethan (FOLIN, *Am.* **19**, 344). Beim Erhitzen mit Acetessigester im geschlossenen Rohr auf 150° erhält man N-Carbäthoxy-β-aminocrotonsäureäthylester $CH_3\cdot C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 280) (MEISTER, *A.* **244**, 233). — Beim Erhitzen mit Aminen $R\cdot NH_2$ entstehen in meist glatter Reaktion disubstituierte Harnstoffe $CO(NH\cdot R)_2$ (MANUELLI, ROSELLINI, *G.* **29** II, 124; SMOLKA, *M.* **11**, 199). Mit Glycinester entsteht Hydantoinsäureester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 297). Die Natrium-Verbindung gibt in absolutem Äther mit Allylsenföl die Natrium-Verbindung der Anhydrodiallyldithiobiuretcarbonsäure $\begin{matrix} C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N\cdot CO \\ C_3H_5\cdot N:C\cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) und N-Allyl-N'-carbäthoxy-thiocarbamid $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 456); analoge Verbindungen entstehen mit Phenylsenföl (R., P.).

Physiologisches Verhalten: SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **20**, 206; BRODIE, DIXON, *Journ. of physiol.* **29**, 168; vgl. auch KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl. [Stuttgart 1906], Bd. II, S. 962.

Additionsprodukte aus Urethan und Metallhaloiden. $MgBr_2 + 6C_3H_7O_2N$. *B.* Aus geschmolzenem Urethan und Magnesiumbromid-diätherat (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1840; **1907** I, 1736; *Z. a. Ch.* **61**, 113). Oktaeder. F: 91,5°. — $MgBr_2 + 4C_3H_7O_2N$. *B.* Aus geschmolzenem Urethan und Magnesiumbromid-diätherat (MENSCHUTKIN). Prismen. F: 123°. — $MgI_2 + 6C_3H_7O_2N$. Blättchen. F: 87° (MENSCHUTKIN). — $MgI_2 + 4C_3H_7O_2N$ (MENSCHUTKIN). — $AlCl_3 + C_3H_7O_2N$ (PERRIER; vgl. MENSCHUTKIN, *Z. a. Ch.* **61**, 113).

Metall-Derivate des Urethans. $NaC_3H_6O_2N$ (Natriumurethan). *B.* Durch Einw. von Natrium auf die ätherische Lösung des Urethans (MULDER, *R.* **6**, 179; KRAFT, *B.* **23**, 2785; vgl. DIELS, *B.* **36**, 737). Weiße hygroskopische Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (M.). Reagiert alkalisch (K.). Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich allmählich Natriumcyanat aus (M.). — $HgN\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Urethan, 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd (MULDER, *R.* **6**, 187; vgl. JACQUEMIN, *Bl.* [2] **46**, 306). Gelatinöser Niederschlag. Löslich in Wasser (M.).

Sulfourethan $C_6H_{12}O_6N_2S = O_2S(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ oder $O_2S[O\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Natriumurethan in Benzollösung und Sulfurylchlorid unter Kühlung (EPHRAIM, *B.* **35**, 778). — Glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Benzol. Liefert beim Verseifen kein Sulfamid. — $Na_2C_6H_{10}O_6N_2S$. *B.* Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung von Sulfourethan in alko-

holische Natronlauge. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $K_2C_6H_{10}O_8N_2S$. *B.* Man löst Sulfourethan in möglichst wenig Wasser und versetzt mit einem großen Überschuß von alkoholischer Kalilauge. Krystalle.

Carbamidsäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_3H_6O_2NCl = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthylenchlorhydrin und Carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* **244**, 41; vgl. auch NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] **31**, 174). — Blätter (aus heißem Wasser). F: 115° (G.). Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (G.).

Oxymethyl-carbamidsäure-äthylester, Methylol-carbamidsäure-äthylester, Methylol-urethan $C_4H_9O_3N = HO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Urethan und Formaldehydlösung in Gegenwart von Bariumhydroxyd (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 130). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 53°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Ansäuren der wäßr. Lösung allmählich Methylendiurethan $CH_2(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (s. u.), auf Zusatz von Alkalien entsteht N-Methylol-methylendiurethan $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.).

Methylen-diurethan $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Urethan und Formaldehyd in verdünnter wäßr. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure unter Kühlung (CONRAD, HOCK, *B.* **36**, 2206). Beim Eindampfen der ätherischen Lösung von Malonsäurediazid (Bd. II, S. 592) mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 225). — Öl (CU.); Krystalle (Co., H.). F: 131° (Co., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser (Co., H.; CU.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in Formaldehyd, Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol (CU.).

N-Methylol-methylen-diurethan $C_8H_{16}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Urethan und Formaldehydlösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 131). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 68—69°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Reduziert nach einiger Zeit ammoniakalische Silberlösung.

Äthyliden-diurethan $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Acetaldehyd mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* **7**, 160). Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Acetal, Urethan und starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 629). Aus Aldehydammoniak und Chlorameisensäureäthylester bei mehrtägigem Stehen in der Kälte (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **24**, 124). — Nadeln. F: 125° (B.; SCH.), 126° (N.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser (N.; B.). — Zersetzt sich bei der Destillation (N.). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren rasch in Aldehyd und Urethan (N.; SCH.). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Äthylidendiurethan in Alkohol entsteht Chloräthylidendiurethan (SCH.).

Chloräthyliden-diurethan $C_8H_{15}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloracetal $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (s. Bd. I, S. 611) mit einer kleinen Menge starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 630). Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in blausäurehaltigen Alkohol unter Kühlung (BISCHOFF, *B.* **5**, 81). Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Äthylidendiurethan in absolutem Alkohol (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **24**, 122). — Nadeln. F: 147° (B.), 148° (SCH.). Leicht löslich in Äther und Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (B.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° unter vermindertem Druck (B.).

Dichloräthyliden-diurethan $C_8H_{14}O_4N_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Quecksilbercyanid (STENHOUSE, *A.* **33**, 92; BISCHOFF, *B.* **5**, 82). In dieser Reaktion entsteht durch Einw. von Chlor auf Quecksilbercyanid Chlorcyan, das mit dem Alkohol Urethan liefert; andererseits erzeugt das Chlor aus dem Alkohol Dichloracetal und Salzsäure; Urethan und Dichloracetal bilden dann bei Gegenwart von Salzsäure Dichloräthylidendiurethan. Beim Einleiten von Chlor in auf 90—100° erwärmtes Urethan (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **24**, 120). — Lange Nadeln. F: 120° (ST.), 122° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in kaltem Wasser (ST.). Löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure (ST.; SCH.) und in warmem Ammoniak (ST.).

Chloralurethan $C_5H_8O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 60 g Chloral, 100 g Urethan und 50 ccm rauchender Salzsäure (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4065; vgl. BISCHOFF, *B.* **7**, 631). — Blättrige Masse (aus Äther-Alkohol) (B.). F: 103° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser (B.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser auf 100° in Chloral und Urethan (B.). Gibt mit Acetylchlorid Acetylchloralurethan (D., S.). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Kalilauge entsteht Trichloräthylidenurethan $CCl_3\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. S. 25) (MOSCHELES, *B.* **24**, 1803).

Methyläther des Chloralurethans $C_6H_{10}O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trichloräthylidenurethan $CCl_3\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. S. 25) in Methylalkohol mittels methylalkoholischen Natriummethylats bei 50° (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4066). — Krystalle. F: 64°. Kp_{22}: ca. 137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Wasser.

Äthyläther des Chloralurethans $C_7H_{12}O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl.: DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4063. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Trichloräthylidenurethan (s. u.) in absolutem Alkohol mit alkoholischem Natriumäthylat auf dem Wasserbade (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4065; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1248). — Krystalle. F: 37° (D., S.; H.). Kp_{13}: 134° (D., S.). Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich (D., S.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (D., S.; H.). — Wird durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von Chloral und Ammoniak gespalten (D., S.).

O-Acetyl-chloralurethan $C_7H_{10}O_4NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chloralurethan mit Acetylchlorid (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4069). — Krystalle (aus absolutem Äther + Petroläther). F: 47—49°. Kp_{15}: 165°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt mit kalter Normalnatronlauge Trichloräthylidenurethan $CCl_3\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Liefert beim Schütteln mit konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung bei 0° das Nitril $CCl_2:C(CN)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CHCl_2\cdot C(:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 279).

Trichloräthyliden-diurethan $C_8H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Natriumurethan mit Trichloräthylidenurethan $CCl_3\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade, dunstet den Äther ab, verreibt den Rückstand mit Eiswasser und neutralisiert mit etwas Salzsäure (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4067). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Urethan in Gegenwart von Jod in direktem Sonnenlicht (D., S.). Aus 5 g Chloral und 6 g Urethan in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (D., S.). — Nadeln (aus Aceton). F: 172°.

Trichloräthyliden-urethan $CCl_3\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. u.

Bromäthyliden-diurethan $C_8H_{15}O_4N_2Br = CH_2Br\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Wurde einmal bei Einw. von Brom auf blausäurehaltigen Alkohol erhalten (BISCHOFF, *B.* **5**, 85). Beim Schütteln der Verbindung $4Br_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaBr$ (s. S. 28 bei N.N-Dibrom-urethan) mit absolutem Äther und Natriumamalgam (HANTZSCH, *B.* **27**, 1253). Man versetzt ein Gemisch von 1000 g Äther, 300 g Wasser und 90 g Urethan unter Kühlung mit 160 g Brom, setzt das Ganze bis zur vollständigen Entfärbung dem Sonnenlicht aus und behandelt beide Schichten getrennt mit verdünnter Kalilauge (MAUGUIN, *C. r.* **147**, 748). — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (B.), 142—143° (H.), 146° (M.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Chloroform und heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (M.). — Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Bromacetaldehyd und Urethan gespalten (H.; M.).

Dibromäthyliden-diurethan $C_8H_{14}O_4N_2Br_2 = CHBr_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf blausäurehaltigen Alkohol (BISCHOFF, *B.* **5**, 85). — Nadeln (aus Äther). F: 115—116°.

Bromalurethan $C_5H_8O_3NBr_3 = CBr_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus geschmolzenem Bromalhydrat und Urethan in Gegenwart von konz. Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 632). — Pulveriger Niederschlag. F: 132°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Tribromäthyliden-diurethan $C_8H_{13}O_4N_2Br_3 = CBr_3\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Urethan mit Brom in Gegenwart von Eisen (DIELS, OCHS, *B.* **40**, 4573). Durch Erwärmen eines Gemisches von Urethan, Bromal und wenig konz. Schwefelsäure auf 95° (D., O.). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 166—167°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sonst in der Wärme ziemlich leicht löslich. — Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° unter Bildung von Äthylchlorid, Äthylbromid, Ammoniumbromid und Glyoxylsäure. Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entstehen Äthylnitrat, Bromal und Ammoniumnitrat.

Trichloräthyliden-urethan $C_5H_6O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Chloralurethan mit Natronlauge und Benzoylchlorid (MOSCHELES, *B.* **24**, 1803) oder Essigsäureanhydrid (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4065) bei 0°. — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 143° (M.). — Gibt mit Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat den Äthyläther des Chloralurethans $CCl_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. o.) (D., S.; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1248). Liefert mit Natriumurethan in Äther Trichloräthylidendiurethan (s. o.) (D., S.). Mit Malonsäurediäthylester und Kaliumäthylat in ätherischer Lösung entsteht die Verbindung $CCl_3\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 372) (D., S.).

Butyrchloral-urethan $C_7H_{12}O_3NCl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyrchloral, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 632). — Prismen. F: 123—125°. Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser in Butyrchloral und Urethan.

Isoamyliden-diurethan $C_{11}H_{22}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd, Urethan und wenig konz. Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 633). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in warmem Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Urethan und Isovaleraldehyd.

Chlorisoamyliden-diurethan $C_{11}H_{21}O_4N_2Cl = C_5H_9Cl\cdot(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorisovaleraldehyd, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 634). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 130°. — Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nur allmählich in Chlorisovaleraldehyd und Urethan.

Formyl-carbamidsäure-äthylester, Formyl-urethan $C_4H_7O_3N = OHC\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumurethan und Ameisensäureester in absolutem Äther (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 454). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 51—52°. Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. — Wird durch kalte Mineralsäuren leicht verseift.

Acetyl-carbamidsäure-äthylester, Acetyl-urethan $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Urethan und Essigsäureanhydrid bei 100° (M'CREATH, *B.* **8**, 1182). Aus Urethan und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 110° (KRETZSCHMAR, SALOMON, *J. pr.* [2] **9**, 299). Beim Kochen von Carbäthoxy-isocyanat $OC:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Essigsäureanhydrid (DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2396). — Nadeln. F: 76—77° (D., J.), 77—78° (K., S.; M'C.). Kp: 205—215° (D., J.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K., S.). — Wird von Alkalien leicht verseift; mit alkoholischem Kali entstehen Essigester, Kaliumcarbonat und Ammoniak (KRETZSCHMAR, *B.* **8**, 104). Einw. von Ammoniak, Aminen und Amiden auf Acetylurethan: YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 361. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in wäßr. Lösung 5-Oxy-3-methyl-1-phenyl-1.2.4-triazol $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH\cdot CO \\ N \text{——} N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3872) (ANDREOCCI, *G.* **19**, 448). Beim Erhitzen mit Harnstoff im geschlossenen Rohr auf 150° bis 160° entstehen Dioxy-methyl-triazin $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N\text{—}CO \\ NH\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888), Acetylharnstoff und Acetylbiuret $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (OSTROGOVICH, *G.* **27** II, 416; *A.* **288**, 318; **291**, 377). — Physiologisches Verhalten: BINET; vgl. S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 488.

Chloracetyl-carbamidsäure-äthylester, Chloracetyl-urethan $C_5H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Urethan und Chloracetylchlorid (FRERICHS, *Ar.* **237**, 288). Aus Natriumurethan und Chloressigester in ätherischer Lösung (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 453; DIELS, *B.* **36**, 745). — Prismen (aus Wasser oder Essigester). F: 129° (F.), 129—130° (R., P.), 130° (D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leichter in heißem Alkohol und heißem Wasser (F.). — Durch kurze Einw. aromatischer Amine unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade entstehen arylierte Glycylurethane $R\cdot HN\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, durch längere Einw. ohne Zusatz von Alkohol, soweit primäre Amine zur Verwendung gelangen, unter Abspaltung von Alkohol arylierte Hydantoine $\begin{matrix} R\cdot NH\text{——}CH_2 \\ CO\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 337).

Bromacetyl-carbamidsäure-äthylester, Bromacetyl-urethan $C_5H_8O_3NBr = CH_2Br\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumurethan und Bromessigester in ätherischer Lösung (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 299). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, heißem Wasser, verdünnten Alkalien, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther.

[α-Brom-propionyl]-carbamidsäure-äthylester, [α-Brom-propionyl]-urethan $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Natriumurethan mit α-Brom-propionsäureester in ätherischer Lösung (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 300). — Prismen oder Pyramiden (aus verdünntem Alkohol oder Essigester). Sintert bei 97°, schmilzt bei 100—101°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig in Petroläther. Leicht löslich in verdünnten Alkalilaugen und in Ammoniak.

[α-Brom-n-butyryl]-carbamidsäure-äthylester, [α-Brom-n-butyryl]-urethan $C_7H_{12}O_3NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Natriumurethan mit α-Brom-buttersäureester in ätherischer Lösung (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 301). — Prismen und Pyramiden (aus verdünntem Alkohol). F: 80—81°. Schwer löslich in Petroläther, heißem Wasser, sonst leicht löslich.

[α-Brom-isobutyryl]-carbamidsäure-äthylester, [α-Brom-isobutyryl]-urethan $C_7H_{12}O_3NBr = (CH_3)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumurethan und α-Brom-isobuttersäureester in ätherischer Lösung (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 301). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 63—64°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich.

Äthoxalyl-carbamidsäure-äthylester, Äthoxalyl-urethan, Carbäthoxy-oxamidsäure-äthylester $C_7H_{11}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Oxalsäureäthylesterchlorid mit Urethan (SALOMON, *J. pr.* [2] **9**, 292). Neben Di-äthoxalyl-

carbamidsäureäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (s. u.) aus Natriumurethan und Oxalsäureäthylesterchlorid in Äther (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3680). — Nadeln (aus Äther). F: 45° (S.), 47° (D., N.). Kp_9: 143—144° (D., N.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (S.).

Oxalyl-bis-[carbamidsäure-äthylester], Oxalyl-diurethan $C_8H_{12}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Zusatz von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Urethan in 1 Mol.-Gew. Oxalester (HANTZSCH, *B.* **27**, 1250). Aus Natriumurethan und Oxalester in äther. Lösung, neben anderen Produkten (DIELS, *B.* **36**, 746); man erwärmt die Mischung einige Zeit auf dem Wasserbade (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 453). — Prismen (aus Wasser). F: 170° (H.; R., P.), 173° (D.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther (H.); fast unlöslich in kaltem Wasser (R., P.). — Wird durch konz. wäßr. Ammoniak in Oxamid verwandelt (R., P.).

Diäthoxalyl-carbamidsäure-äthylester, Diäthoxalyl-urethan $C_{11}H_{15}O_8N = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Äthoxalylurethan (s. o.) aus Natriumurethan in ätherischer Lösung und Oxalsäureäthylesterchlorid (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3680). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{9-10}: 182—184°. D^{16}: 1,2294. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich. — Liefert bei der Verseifung mit Kalilauge Kaliumoxalat.

Malonyl-bis-[carbamidsäure-äthylester], Malonyl-diurethan $C_9H_{14}O_6N_2 = CH_2(CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäure, Urethan und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 734). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 124°; schmilzt bei längerem Erhitzen auf 100° unter partieller Sublimation. 100 Tle. Wasser lösen bei 100° etwa 41 Tle., bei 15° etwa 2,5 Tle.; 100 Tle. siedender Alkohol lösen 30 Tle.; schwer löslich in kaltem Alkohol; in der Hitze ziemlich löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, schwer in Äther. — Gibt beim Behandeln mit Ammoniak ein Gemisch von barbitursaurem Ammonium, Urethan und Malonsäurediamid.

[Cyanacetyl]-carbamidsäure-äthylester, [Cyanacetyl]-urethan $C_6H_8O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigsäure, Urethan und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 742). — Weiße rechteckige Blättchen. F: 167—168°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester in der Hitze, schwer in der Kälte.

[Diäthylmalonyl]-bis-[carbamidsäure-äthylester], [Diäthylmalonyl]-diurethan $C_{13}H_{22}O_6N_2 = (C_2H_5)_2C(CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Diäthylmalonylchlorid und 2—3 Mol.-Gew. Urethan durch Erhitzen in siedendem Xylol oder für sich auf 110—160° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung (W. TRAUBE, D. R. P. 171992, 179946; *C.* **1906** II, 574; **1907** I, 433). — Dickes Öl. Löslich in Äther, Benzol, sehr wenig löslich in Wasser (W. T.). Löslich in wäßr. Alkalien und Ammoniak, wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt (W. T.). — Gibt mit Kondensationsmitteln (W. T.), beim Erhitzen für sich oder mit Harnstoff oder Diphenylcarbonat Diäthylbarbitursäure (BAYER & Co., D. R. P. 183628; *C.* **1907** II, 276). Diese entsteht ferner aus Diäthylmalonyldiurethan bei Einw. von alkoholischen Alkalien oder rauchender Schwefelsäure (W. T., D. R. P. 172885; *C.* **1906** II, 835), sowie beim Erhitzen mit alkoholischem oder wäßr. Ammoniak auf 80—110° (W. T., D. R. P. 172886; *C.* **1906** II, 835).

[Diäthylcyanacetyl]-carbamidsäure-äthylester, [Diäthylcyanacetyl]-urethan $C_{10}H_{16}O_3N_2 = NC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Diäthylcyanessigester und 2 Mol.-Gew. Urethan bei gelindem Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natriumdraht (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 340). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 128°. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad entsteht Diäthylmalonsäurediamid.

[Dipropylmalonyl]-bis-[carbamidsäure-äthylester], [Dipropylmalonyl]-diurethan $C_{15}H_{26}O_6N_2 = (C_3H_7)_2C(CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 220 Tln. Dipropylmalonylchlorid und 180—220 Tln. Urethan durch Erhitzen in siedendem Cumol oder für sich auf 130—150° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung (W. TRAUBE, D. R. P. 179946; *C.* **1907** I, 433). — Dickes Öl. In Wasser schwer löslich. Löst sich in wäßr. Alkalien und Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

Carbomethoxy-carbamidsäure-äthylester, Carbomethoxy-urethan, Ammoniakdicarbonsäure-methyl-äthylester „Iminodicarbonsäure-methyl-äthylester" $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Urethans bezw. Urethylans in ätherischer Lösung und Chlorameisensäuremethyl- bezw. -äthylester; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3673). Aus Ammoniaktricarbonsäuredimethyläthylester (s. S. 28) und 3 Mol.-Gew. Normal-Kalilauge in der Kälte (D., N., *B.* **37**, 3676). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Sintert bei 68°, schmilzt bei 73°. Kp_{10}: 117—124°; Kp_{11}: 122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, heißem Äther und heißem Xylol, sehr wenig in kaltem Petroläther. — Kaliumsalz. Nadeln.

Carbäthoxy-carbamidsäure-äthylester, Carbäthoxy-urethan, Ammoniakdicarbonsäure-diäthylester, „Iminodicarbonsäure-diäthylester" $C_6H_{11}O_4N = HN(CO_2 \cdot$

$C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von absolutem Alkohol, Chlorameisensäureäthylester und Kaliumcyanat (WURTZ, HENNINGER, *Bl.* [2] **44**, 30). Beim Erhitzen von Chlorameisensäureäthylester mit Urethan im geschlossenen Rohr auf 115—120° (WU., H.). Aus 2 Mol.-Gew. Natriumurethan in ätherischer Lösung und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester; man zersetzt den entstandenen Natrium-Ammoniakdicarbonsäurediäthylester mit verdünnter Schwefelsäure (DIELS, *B.* **36**, 743; vgl. KRAFT, *B.* **23**, 2786). Durch Schütteln von Ammoniaktricarbonsäuretriäthylester $N(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ mit eisgekühlter doppeltnormaler Kalilauge (DIELS, *B.* **36**, 743). Aus Carbäthoxyisocyanat $OC:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und Alkohol (DIELS, WOLF, *B.* **39**, 688). — Prismen. F: 49—50° (WU., H.; D., WO.), 50° (K.). Kp: 215° (K.); Kp_{760}: 226°; Kp_{20}: 144—145° (WU., H.); Kp_{12}: 132—133° (D., *B.* **36**, 742). Leicht löslich in Wasser (K.). — Wird durch wäßr. Ammoniak bei 100° in Alkohol und Biuret gespalten (WU., H.). Setzt sich mit Natriumurethan zu freiem Urethan und Natrium-Ammoniakdicarbonsäureester um (D.). Die Kaliumverbindung liefert mit Chlorameisensäureäthylester Ammoniaktricarbonsäuretriäthylester (D.). — Kaliumsalz. *B.* Aus Kaliumstaub und Ammoniakdicarbonsäureester in warmem Xylol im Wasserstoffstrom (DIELS, *B.* **36**, 742; D., NAWIASKY, *B.* **37**, 3679). Weiße gelatinöse Masse. — $AgC_6H_{10}O_4N$. Würfel (WU., H.).

Äthoxalyl-carbäthoxy-carbamidsäure-äthylester, Äthoxalyl-carbäthoxy-urethan, Dicarbäthoxy-oxamidsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kalium-Ammoniakdicarbonsäurediäthylester in Xylol und Oxalsäureäthylesterchlorid (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3679). — Wasserhelle lichtbrechende Flüssigkeit von knoblauchähnlichem Geruch. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{11}: 170,5—171,5°. D^{17}: 1,1752. Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther, Wasser und konz. Salzsäure.

Dicarbomethoxy-carbamidsäure-äthylester, Dicarbomethoxy-urethan, Ammoniaktricarbonsäure-dimethyl-äthyl-ester, „Stickstofftricarbonsäure-dimethyl-äthylester“ $C_7H_{11}O_6N = (CH_3 \cdot O_2C)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Natriumurethan, 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester und 1 At.-Gew. Natrium in Äther (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3675). — Wasserhelle Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch. Kp_8: 131°; $Kp_{12,5}$: 144—145°. D^{22}: 1,2146. n_D^{22}: 1,43386. — Mit organischen Lösungsmitteln außer Petroläther mischbar. Wird durch konz. Salzsäure zersetzt. Liefert bei der Verseifung mit Kalilauge in der Kälte Ammoniakdicarbonsäuremethyläthylester (s. S. 27). Beim Schütteln mit 25%igem Ammoniak entsteht ein Gemenge der Methyl- und Äthylester der Allophansäure (Syst. No. 205) und der Carbamidsäure.

Dicarbäthoxy-carbamidsäure-äthylester, Dicarbäthoxy-urethan, Ammoniaktricarbonsäure-triäthylester, „Stickstofftricarbonsäure-triäthylester“ $C_9H_{15}O_6N = N(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Man löst 60 g Urethan in 1 Liter absolutem Äther, fügt 29 g Natriumdraht hinzu, erwärmt 2—3 Stunden und tropft 140 g Chlorameisensäureäthylester ein (DIELS, *B.* **36**, 740). Aus Kalium-Ammoniakdicarbonsäurediäthylester und Chlorameisensäurediäthylester in Xylol (D., *B.* **36**, 742). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{12}: 146—147°. D^{21}: 1,1432. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Solvenzien. n_D: 1,42955. — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (D.). Zerfällt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 120° in Äthylen, Kohlendioxyd, Wasser und Carbäthoxyisocyanat $OC:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (DIELS, WOLF, *B.* **39**, 686). Bei der Einw. von doppeltnormaler Kalilauge in der Kälte entsteht Ammoniakdicarbonsäureester (s. S. 27) (D.). Beim Schütteln mit 25%igem Ammoniak tritt Spaltung in Urethan, Alkohol und Allophansäureester (Syst. No. 205) ein (D.). Hydrazinhydrat liefert analog Hydrazincarbonsäureester $H_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Alkohol und Ammoniakdicarbonsäure-dihydrazid $NH(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ (D.).

N.N-Dibrom-carbamidsäure-äthylester, N.N-Dibrom-urethan $C_3H_5O_2NBr_2 = Br_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von verdünnter Schwefelsäure auf die Verbindung $4C_3H_5O_2NBr_2 + KBr$ (s. u.) (DIELS, OCHS, *B.* **40**, 4572). — Rotbraunes schweres Öl von bromartigem Geruch. Kp_{10-11}: 100—104°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Zersetzt sich oberhalb 100° lebhaft, bei ca. 125° explosionsartig. — $4C_3H_5O_2NBr_2 + NaBr$. *B.* Bei allmählichem Versetzen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Urethan und 4 At.-Gew. Brom mit Sodalösung (HANTZSCH, *B.* **27**, 1251). Sandige Krystallmasse. Schmilzt bei ca. 136° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe. Wird durch kalten Äther, Schwefelkohlenstoff usw. unter Abspaltung von Bromnatrium zersetzt. Liefert beim Schütteln mit Natriumamalgam und Äther Bromäthylidendiurethan $CH_2Br \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. — $4C_3H_5O_2NBr_2 + KBr$. *B.* Analog der Bromnatriumverbindung (HANTZSCH, *B.* **27**, 1251).

Verbindung $C_6H_{12}O_6N_2S = O_2S(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ oder $O_2S[O \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. Siehe Sulfourethan, S. 23.

Carbamidsäure-propylester $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Propylalkohol, neben Allophansäurepropylester $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ (CAHOURS, *C. r.* **76**, 1387; *J.* **1873**, 748). Aus Chlorameisensäure-

propylester und wäßr. Ammoniak (ROEMER, *B.* 6, 1102). — Lange Prismen. F: 50° (R.), 51—53° (C.), 60° (THIELE, DENT, *A.* 302, 268). Kp: 194—196° (C.); Kp_{711}: 193° (TH., D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C.; R.). — Zerfällt in verdünnter schwefelsaurer Lösung bei der Einw. von Natriumnitrit in Propylen, Propylalkohol, Kohlensäure und Stickstoff (TH., D.). — Physiologisches Verhalten: SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* 20, 212.

Carbamidsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_4H_7O_2NCl_2 = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester und wäßr. Ammoniak (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 22). — Krystalle. F: 75°.

Äthyliden-bis-carbamidsäure-propylester $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Carbamidsäurepropylester in Acetaldehyd mit etwas Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1082). — Weiße Nadeln (aus heißem verdünntem Alkohol). F: 115—116°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Carbamidsäure-isopropylester $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureisopropylester und alkoholischem Ammoniak (SPICA, DE VARDA, *G.* 17, 165). — Nadeln. F: 92—93° (THIELE, DENT, *A.* 302, 269). Kp_{711}: 181° (TH., D.). $D^{65,5}$: 0,9951; $D^{107,3}$: 0,9552; $D^{152,4}$: 0,9097 (GUYE, BAUD, *C. r.* 132, 1554). Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: G., B. — Zerfällt in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Einw. von Natriumnitrit unter Bildung von Propylen und Isopropylalkohol (TH., D.).

Carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_4H_7O_2NCl_2 = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus dem β.β'-Dichlor-isopropylester der Chlorameisensäure und wäßr. Ammoniak (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 20). — Große Krystalle. F: 80° (O.). — Findet unter der Bezeichnung „Aleudrin" als Schlafmittel Verwendung; vgl. MEYER, GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 3. Aufl. [Berlin u. Wien 1914], S. 91.

Carbamidsäure-[sek.-butyl]-ester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5 Gew.-Tln. Harnstoffnitrat und 7 g Gew.-Tln. Methyläthylcarbinol durch Erhitzen auf 125° bis 130° (BAYER & Co., D. R. P. 114396; *C.* 1900 II, 997). Durch Einleiten von Cyansäure-Dampf in eine Benzol-Lösung von Methyläthylcarbinol (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* 1901 I, 1302). — Nadeln. F: 94°.

Carbamidsäure-isobutylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylalkohol und Chlorcyan (HUMANN, *A.* 95, 372). Aus Chlorameisensäureisobutylester in Benzol durch Einleiten von trocknem Ammoniak (THIELE, DENT, *A.* 302, 248 Anm.). — Perlmutterglänzende Blättchen. F: 55° (MYLIUS, *B.* 5, 973), 61° (TH., D., *A.* 302, 271), 67° (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 44). Kp: 206—207° (M.); Kp_{760}: 206—207° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 523; *B.* 36, 2475). $D_4^{76,2}$: 0,9556. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (HUMANN). $n_D^{76,2}$: 1,40978 (O. SCH.). Molekularrefraktion: O. SCH. — Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die verdünnte schwefelsaure Lösung entstehen Isobutylalkohol, Isobutylen, Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasser (THIELE, DENT, *A.* 302, 271).

Chloracetyl-carbamidsäure-isobutylester $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carbamidsäureisobutylester und Chloracetylchlorid (FRERICHS, *Ar.* 237, 290). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser.

Carbamidsäure-[methyl-propyl-carbin]-ester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Harnstoffnitrat und Methylpropylcarbinol (BAYER & Co., D. R. P. 114396; *C.* 1900 II, 997). Aus (feuchtem) Methylpropylcarbinol und Chlorcyan oder Cyansäure-Dämpfen (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* 1901 I, 1302). Aus Kohlensäure-bis-[methylpropylcarbin]-ester und konz. wäßr. Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 120864; *C.* 1901 I, 1302). Aus Kohlensäure-äthyl-[methylpropylcarbin]-ester $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot C_3H_7$ und konz. wäßr. Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 122096; *C.* 1901 II, 249). — Nadeln. F: 74° (B. & Co.), 76° (GOLDMANN, *C.* 1900 I, 1208). Kp: ca. 215° (G.). Löslich in 128 Teilen Wasser von 33—35°, in 102 Teilen Wasser von 37° (G.). — Wird unter dem Namen „Hedonal" als Schlafmittel verwandt; vgl. MEYER, GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 3. Aufl. [Berlin u. Wien 1914], S. 91.

Carbamidsäure-[diäthyl-carbin]-ester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbin-ester (s. o.) (BAYER & Co., D. R. P. 114396, 120864, 122096; *C.* 1900 II, 997; 1901 I, 1302; 1901 II, 249). — Strahlig krystallisierende Masse. F: 112—113°.

Carbamidsäureester des linksdrehenden Methyl-äthyl-carbincarbinols (s. Bd. I, S. 385), **Carbamidsäure-akt.-amylester** $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäure-akt.-amylester und wäßr. Ammoniak (MARCKWALD, *B.* 37, 1041). — Erstarrungspunkt 62,2° (MARCKWALD, NOLDA, *B.* 42, 1587). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, heißem Ligroin, ziemlich schwer in siedendem Wasser (M.). Bildet mit

Carbamidsäureisoamylester eine feste Lösung (M.). Über Mischkrystalle mit der zugehörigen inaktiven Form vgl. M., N., *B.* **42**, 1588. $[\alpha]_D$: +3,32° (in Benzol; c = 10) (M.).

Carbamidsäureester des inaktiven Methyl-äthyl-carbincarbinols $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem aktiven Ester (s. S. 29) (MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1587). — F: 51,3°. Über Mischkrystalle mit der aktiven Form vgl. M., N.

Carbamidsäure-[methyl-isopropyl-carbin]-ester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbin-ester (s. S. 29) (BAYER & Co., D. R. P. 114396; 120863; 120864; 122096; *C.* **1900** II, 997; **1901** I, 1302; **1901** II, 249). — F: 86—87°.

Carbamidsäureester des individuellen Isobutylcarbinols $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *Darst.* Man führt Gärungsamylalkohol in Chlorameisensäureamylester über, wandelt diesen in Carbamidsäureamylester um und unterwirft dieses Estergemisch der Krystallisation aus Ligroin, bis völlig inaktive Krystallisation erhalten wird (MARCKWALD, *B.* **37**, 1040). — F: 64,5°.

Carbamidsäureisoamylester aus Gärungsamylalkohol $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 60° (MEDLOCK, *A.* **71**, 106), 64° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 514; *B.* **36**, 2475). Kp: 220° (M.); Kp_{760}: 220° (O. SCH., *Ph. Ch.* **58**, 523). $D_4^{20,6}$: 0,9438 (O. SCH.). Löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (M.). $n_D^{20,6}$: 1,41754 (O. SCH.). Molekularrefraktion: O. SCH.

Chloracetyl-carbamidsäure-isoamylester (aus Gärungsamylalkohol) $C_8H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Carbamidsäure-isoamylester (FRERICHS, *Ar.* **237**, 292). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dicarboisoamyloxy-carbamidsäure-äthylester, Dicarboisoamyloxy-urethan, Ammoniaktricarbonsäure-äthyl-diisoamyl-ester, „Stickstofftricarbonsäure-äthyl-diisoamyl-ester" $C_{15}H_{27}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CO_2\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Natriumurethan in Äther und Chlorameisensäureisoamylester (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3676). — Farbloses Öl von zwiebelähnlichem Geruch. Kp_{13}: 184—186°. D^{15}: 1,0380. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in konz. Salzsäure.

Carbamidsäure-[methyl-butyl-carbin]-ester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbinester (s. S. 29) (BAYER & Co., D. R. P. 114396, 120863, 120864, 122096; *C.* **1900** II, 997; **1901** I, 1302; **1901** II, 249). — F: 50° bis 52°.

Carbamidsäure-[äthyl-propyl-carbin]-ester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbinester (s. S. 29) (B. & Co., D. R. P. 114396, 120863, 120864, 122096; *C.* **1900** II, 997; **1901** I, 1302; **1901** II, 249). — F: 72—73°.

Carbamidsäure-[äthyl-isopropyl-carbin]-ester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbinester (s. S. 29) (B. & Co., D. R. P. 114396, 120863, 120864, 122096; *C.* **1900** II, 997; **1901** I, 1302; **1901** II, 249). — F: 108°.

Carbamidsäure-[methyl-sek.-butyl-carbin]-ester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbinester (s. S. 29) (B. & Co., D. R. P. 120865, 122096; *C.* **1901** I, 1303; **1901** II, 249). — F: 65—66°.

Carbamidsäure-[dipropyl-carbin]-ester $C_8H_{17}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbinester (s. S. 29) (B. & Co., D. R. P. 114396, 120863, 120864, 122096; *C.* **1900** II, 997; **1901** I, 1302; **1901** II, 249). — F: 58—60°.

Carbamidsäure-[äthyl-isobutyl-carbin]-ester $C_8H_{17}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbinester (s. S. 29) (B. & Co., D. R. P. 120865, 122096; *C.* **1901** I, 1303; **1901** II, 249). — Weiße Krystallmasse. F: 73—74°.

Carbamidsäure-[methyl-α-äthylpropyl-carbin]-ester $C_8H_{17}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Methylpropylcarbinester (s. S. 29) (B. & Co., D. R. P. 120865, 122096; *C.* **1901** I, 1303; **1901** II, 249). — F: 80—81°.

Carbamidsäure-[methyl-n-hexyl-carbin]-ester $C_9H_{19}O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt Methylhexylcarbinol mit Chlorcyan und erhitzt die Lösung im geschlossenen Gefäß 15 Stunden auf 100° (ARTH, *A. ch.* [6] **8**, 431). — Krystalle. F: 54—55°. Kp: 230—232°; Kp_{20}: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in kaltem. — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck bleibt etwas Cyanursäure zurück.

Carbamidsäure-allylester $C_4H_7O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Man leitet Phosgen in Allylalkohol ein und behandelt das fraktionierte Reaktionsprodukt mit wäßr. Ammoniak (TORNAE, *B.* **21**, 1288). — Sehr zerfließliche Krystalle. F: 21,5—22°. Kp: 203—204°. — Gibt in verdünnter schwefelsaurer Lösung bei Einw. von Natriumnitrit Allylalkohol, aber kein Allen (THIELE, DENT, *A.* **302**, 249, 271).

Carbamidsäure-geranylester $C_{11}H_{19}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol. Carbamidsäurechlorid und 1 Mol. Geraniol (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). Man behandelt Geraniol mit Phosgen und setzt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak um (v. H.). — F: 124°.

Biscarbamidsäureester des Glykols $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und überschüssigem Glykol (GATTERMANN, *A.* **244**, 42). — Krystallinische Flocken (aus Alkohol). F: 147—149°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol oder Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff und Äther.

Bis-[acetyl-carbamidsäure]-ester des Glykols $C_8H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 0,5 Mol.-Gew. Glykol und 1 Mol.-Gew. Acetylisocyanat $CH_3 \cdot CO \cdot N:CO$ (BILLETER, *B.* **36**, 3216). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser. Löslich in Natronlauge.

Triscarbamidsäureester des Glycerins $C_6H_{11}O_6N_3 = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Carbamidsäurechlorid und 1 Mol.-Gew. Glycerin (GATTERMANN, *A.* **244**, 42). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 215°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig; unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Kohlensäure-monochlorid-monoamid, Aminoameisensäurechlorid, Carbamidsäurechlorid, „Harnstoffchlorid" $CH_2ONCl = H_2N \cdot COCl$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über Kaliumcyanat, neben Cyamelid (WÖHLER, *A.* **45**, 357). Beim Überleiten von Phosgen über auf 400° erhitzten Salmiak bei Abschluß von Sonnenlicht (GATTERMANN, *A.* **244**, 30). Aus Ammoniak und Phosgen bei ca. 400° (RUPE, LABHARD, *B.* **33**, 236 Anm.). — Farblose Flüssigkeit von äußerst heftigem Geruch. Krystallisiert zuweilen in Säulen vom Schmelzpunkt: ca. 50° (G.). Kp: 61—62° (Zers.) (G.). — Verwandelt sich beim Aufbewahren unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in Cyanursäure (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1099 Anm. 2). Wird durch Wasser stürmisch zu Salmiak und Kohlendioxyd umgesetzt (W.; G.). Bei der Einw. von Ätzkalk entstehen Salzsäure und Cyansäure (G.). Reagiert in Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern unter Bildung von Carbonsäureamiden (G.). Mit Alkoholen entstehen Carbamidsäureester und Allophansäureester $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot R$ (G.). Bei der Einw. auf Amine entstehen glatt Harnstoffe (G.). Einw. auf β-acylierte Hydrazine: RUPE, LABHARD; R., METZ.

Carbäthoxy-carbamidsäurechlorid, Chlorformyl-carbamidsäure-äthylester, Chlorformyl-urethan $C_4H_6O_3NCl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von Phosgen mit Urethan im geschlossenen Rohr auf 75°, neben Allophansäureester und symm. Biscarbäthoxy-harnstoff (FOLIN, *Am.* **19**, 344). — Nicht rein erhalten. — Gibt mit Ammoniak Allophansäureester, mit Anilin Phenylallophansäureester.

Nitril bezw. Monoimid der Kohlensäure, Isocyansäure.

Cyansäure bezw. Isocyansäure, Carbonimid $CHON = HO \cdot C:N$ bezw. $O:C:NH$. In wäßr. Lösung scheint die Cyansäure die Kohlensäurenitril-Struktur: $HO \cdot C:N$ zu besitzen (vgl. K. WOLGAST, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1907); dagegen ist sie in Dampfform und in ätherischer Lösung wahrscheinlich nach der Kohlensäureimid-Formel $O:C:NH$ konstituiert (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 130). Zur Konstitution vgl. auch BUTLEROW, *A.* **189**, 77; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 128; NEF, *A.* **287**, 355; LEMOULT, *C. r.* **126**, 45; CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 191; PALAZZO, CARAPELLE, *G.* **37** I, 184; *C.* **1906** II, 1723).

Bildungen der Cyansäure bezw. ihrer Salze (Metallcyanate).

Freie Cyansäure entsteht: Beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid (WELTZIEN, *A.* **107**, 219). Beim Erhitzen von trocknem Oxalursäureamid $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ (SCHENCK, *B.* **38**, 461). Beim Erhitzen von Cyanursäure $\begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CO \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ NH \cdot CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3889) (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 384; *Berzelius' Jahresberichte* **11**, 84).

Salze der Cyansäure erhält man nach folgenden Methoden: Ammoniumcyanat entsteht aus Kohlenoxyd und Ammoniak beim Erhitzen in Gegenwart von Platin oder unter der Einw. elektrischer Entladungen (JACKSON, NORTHALL-LAURIE, *Soc.* **87**, 433). Beim Leiten eines Gemenges von Benzoldampf oder Acetylen (aber nicht Äthylen) und Ammoniak über eine Platinspirale, welche in einer Röhre auf Dunkelrotglut erhitzt wird (HERROUN, *Bl.* [2] **38**, 410). — Alkalicyanate entstehen durch Behandeln von Alkalicarbonaten bei Dunkel-

rotglut mit Ammoniak (SIEPERMANN, D. R. P. 38012; *B.* **20** Ref., 180). Beim Erhitzen von Phospham PN_2H mit Kaliumcarbonat auf Rotglühhitze (VIDAL, D. R. P. 95340; *C.* **1898** I, 542). Bei der Elektrolyse von Cyankalium (KOLBE, *A.* **64**, 237; vgl. PATERNÒ, PANNAIN, *G.* **34** II, 152). Kaliumcyanat entsteht ferner bei der Oxydation von Kaliumcyanid mit verschiedenen Oxydationsmitteln; man erhält es daher: beim allmählichen Eintragen von gepulvertem Bleioxyd in geschmolzenes Kaliumcyanid (LIEBIG, *A.* **41**, 289); bei allmählichem Zusatz von Mennige zu einem geschmolzenen Gemisch von entwässertem Kaliumferrocyamid und Kaliumcarbonat (CLEMM, *A.* **66**, 382; LEA, *J.* **1861**, 789); beim schwachen Glühen von entwässertem Kaliumferrocyanid mit Mangansuperoxyd (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **1**, 117; *Berzelius' Jahresber.* **4**, 92; LIEBIG, *A.* **38**, 108; WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 44), oder mit Kaliumdichromat (BELL, *Chem. N.* **32**, 100). Auch auf nassem Wege kann die Oxydation erfolgen: beim Vermischen wäßr. Lösungen von Kaliumcyanid und Wasserstoffsuperoxyd (MASSON, *Soc.* **31**, 1449); beim allmählichen Zusatz einer verdünnten wäßr. Lösung von Natriumhypochlorit (REYCHLER, *Bl.* [3] **9**, 427) oder von Natriumhypobromit (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1229) zu einer wäßr. Kaliumcyanidlösung; beim Eintropfenlassen von 63 g Kaliumpermanganat, gelöst in 1 Liter Wasser, in eine abgekühlte Lösung von 39 g Kaliumcyanid und 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser (VOLHARD, *A.* **259**, 378; vgl. ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1806). Alkalicyanat entsteht ferner: Beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **35**, 345; vgl. NEF, *A.* **287**, 316; CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 193, 196). Beim Glühen von carbamidsaurem Kalium bezw. von wasserfreiem carbamidsaurem Natrium (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 199). Beim Erhitzen von Urethan in Benzol mit Natrium (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4185). Aus Harnstoff und anderen Amiden der Kohlensäure beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 100° (EMICH, *M.* **10**, 331, 351). Beim Erhitzen von Alkalirhodaniden mit Eisenoxyd (TSCHERNIAK, D. R. P. 89694; *C.* **1897** I, 271), mit Spateiseisenstein (SIEPERMANN, D. R. P. 175583; *C.* **1906** II, 1669) oder mit Zinkspat, Zinkoxyd oder Calciumcarbonat oder Calciumoxyd (S., D. R. P. 175584; *C.* **1906** II, 1670). Beim Einleiten von Dicyan in verd. wäßr. Kalilauge (ZETTEL, *M.* **14**, 229; vgl. NEF, *A.* **287**, 325), oder beim Glühen von K_2CO_3 in Dicyan (WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **73**, 162; *Berzelius' Jahresber.* **3**, 78). Beim Schmelzen von Melam (Syst. No. 215) mit Kali (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **34**, 584; vgl. VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 29).

Darstellung der freien Cyansäure. Man erhitzt wasserfreie Cyanursäure im Kohlensäurestrome in einem rechtwinklig gebogenen Verbrennungsrohr; zunächst wird das Knie erhitzt und dann von diesem aus das übrige Rohr; der entwickelte Dampf wird in ein Kältegemisch geleitet (BAEYER, *A.* **114**, 165; vgl. GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1192).

Darstellung von Kaliumcyanat. Man trägt ein inniges, feingepulvertes Gemisch von 200 g wasserfreiem Kaliumferrocyanid und 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat in Portionen von 5—6 g in eine stark — aber nicht zum Glühen — erhitzte eiserne Schale, wobei man die nach lebhaftem Aufglimmen schwarz gewordene Masse jedesmal an den Schalenrand schiebt, zerreibt das poröse, schwarze, noch warme Reaktionsprodukt, entzieht ihm das Kaliumcyanat durch 2 Minuten langes Auskochen mit einem Gemisch von 900 ccm 80%igem Alkohol und 100 ccm Methylalkohol, filtriert, kühlt das Filtrat sofort durch Eis, benützt die von auskrystallisiertem Kaliumcyanat abgegossene Mutterlauge wieder zum Auskochen der schwarzen Masse und wiederholt diese Extraktion 5—6 mal bis zur Erschöpfung der Masse; die Extraktion und Krystallisation muß wegen der Zersetzlichkeit des Kaliumcyanats rasch erfolgen (BELL, *Chem. N.* **32**, 100; GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **23**, 1224; ERDMANN, *B.* **26**, 2442; FRANCESCONI, PARROZZANI, *G.* **31** II, 337 Anm.; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 58). — Darstellung durch Elektrolyse einer 4—6 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd im Liter enthaltenden Lösung bei Anwendung von Platinelektroden und eines Stroms von 4—5 Volt und 1,5 bis 2,5 Amp. pro qdm: PATERNÒ, PANNAIN, *G.* **34** II, 152. — Man mischt kohlensaure Alkalien mit indifferenten Körpern, wie z. B. Bariumcarbonat, zur Vergrößerung der Oberfläche und behandelt das Gemisch bei Dunkelrotglut mit Ammoniak; man extrahiert die Masse nach dem Erkalten mit Alkohol und läßt das Alkalicyanat auskrystallisieren (SIEPERMANN, D. R. P. 38012; *B.* **20** Ref., 180). — Man erhitzt Rhodanide mit Eisenoxyd auf 400—500° und reinigt das gebildete Cyanat durch Lösen der Schmelze und Krystallisierenlassen (TSCHERNIAK, D. R. P. 89694; *C.* **1897** I, 271). Man mischt 1 Tl. Alkalirhodanid mit ca. 2 Tln. pulverisiertem Spateiseisenstein, erhitzt auf 280—340°, pulverisiert die erhaltene poröse Schmelze, laugt mit kaltem Wasser aus und erhält so eine reine Lösung von Cyanat (SIEPERMANN, D. R. P. 175583; *C.* **1906** II, 1669); an Stelle des Spateiseisensteins kann man auch Zinkspat, Zinkoxyd oder Calciumcarbonat oder Calciumoxyd verwenden (SIEPERMANN, D. R. P. 175584; *C.* **1906** II, 1670).

Reingewinnung von Kaliumcyanat aus Gemischen mit Kaliumcarbonat und Kaliumcyanid durch Auslaugen der beiden letzteren mit Wasser: Staßfurter Chem. Fabr. VORSTER & GRÜNEBERG, D. R. P. 125572; *C.* **1901** II, 1183.

Eigenschaften der Cyansäure. Stechend riechendes, zu Tränen reizendes Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer sehr flüchtigen, stechend nach Eisessig riechenden Flüssigkeit kondensieren läßt (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 384; *Berzelius' Jahresber.* 11, 84). Ein Tropfen der flüssigen Säure auf die Hand gebracht, erzeugt heftige Schmerzen und eine weiße Blase (L., W.). — Spezifisches Gew. der flüssigen Cyansäure: 1,140 bei 0°; 1,1558 bei −20° (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **67**, 1199; *J.* **1868**, 314). — Die gasförmige Cyansäure löst sich in Eiswasser (L., W., *Ann. d. Physik* **20**, 386; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 86). — 1 g Cyansäure entwickelt beim Verbrennen 2290 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **69**, 204; *J.* **1869**, 101). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $1,86 \times 10^{-4}$ (K. WOLGAST, Inaug.-Dissert., Leipzig 1907).

Chemisches und biochemisches Verhalten der Cyansäure. Die gasförmige Cyansäure polymerisiert sich unter Herstellung eines Gleichgewichts unterhalb 150° zu Cyamelid $(CHON)_3$ (s. S. 35), oberhalb 150° zu Cyanursäure $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot CO \\ \dot{} \qquad \dot{} \\ NH\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3889); die Einstellung des Gleichgewichts erfordert bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage, bei 250° einige Stunden, bei 350° einige Minuten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **67**, 1345; *J.* **1868**, 315; vgl. auch J. H. VAN 'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 1. Heft, 2. Aufl. [Braunschweig 1901], S. 14, 195). Die flüssige Cyansäure verwandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde in ein weißes festes Gemisch zweier Polymerer, welches zum größeren Teil aus Cyamelid, zum kleineren Teil aus Cyanursäure besteht (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 385; *Berzelius' Jahresber.* 11, 85; SENIER, WALSH, *Soc.* **81**, 290; vgl. KRONSTEIN, *B.* **35**, 4150). Nimmt man die flüssige Säure aus dem Kältegemisch heraus, so erfolgt die Umwandlung explosionsartig (LI., WÖ., *Ann. d. Physik* **20**, 385; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 85). Bei der Umwandlung der flüssigen Cyansäure in das feste Polymerisationsprodukt entwickelt 1 g Cyansäure 410 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **69**, 49; *J.* **1869**, 99). Transformationstension der Cyansäure: TR., HAU., *C. r.* **67**, 1345; *J.* **1868**, 315. Verdünnte Lösungen der Cyansäure in Äther, Toluol, Benzol und Chloroform können wochenlang ohne wesentliche Änderung aufbewahrt werden (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 137). Beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung polymerisiert sich die Cyansäure größtenteils zu Cyanursäure (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 129). — Die Lösung der Cyansäure in Eiswasser hält sich um so besser, je verdünnter sie ist. (Übernommen aus der 3. Aufl. dieses Handbuches.) Oberhalb 0° zersetzt sich Cyansäure in wäßr. Lösung rasch in CO_2 und NH_3 (LI., WÖ., *Ann. d. Physik* **20**, 384; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 86). Die wäßr. Lösungen der Alkalicyanate können in Gegenwart geringer Mengen freien Ätzalkalis ohne Zersetzung eingedampft werden (SIEPERMANN, D. R. P. 180925; *C.* **1907** I, 1559). — Bei der Einw. von Chlor oder Brom auf eine wäßr. Lösung von Kaliumcyanat entsteht Cyanursäure resp. die Einwirkungsprodukte der Halogene auf letztere (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 202). Bei der Einw. von Natriumhypobromit entstehen unter Stickstoffentwicklung Natriumformiat und Natriumcarbonat (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1230). — Beim Behandeln einer Kaliumcyanatlösung mit Natriumamalgam entsteht Formamid (BASAROW, *B.* **4**, 409). — Beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff über trocknes Kaliumcyanat entsteht Carbamidsäurechlorid (WÖHLER, *A.* **45**, 357; vgl. GATTERMANN, *A.* **244**, 33). — Schwefelwasserstoff über erhitztes Kaliumcyanat geleitet, erzeugt Kaliumsulfid, Kaliumrhodanid, Kohlendioxyd und etwas Ammoniumsulfid (JAQUEMIN, *J.* **1860**, 239). — Ammoniumcyanat wandelt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung in Harnstoff um (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 394); weiteres über diese Isomerisation s. S. 34. In gleicher Weise gehen die Cyanate der primären und sekundären Basen in die isomeren substituierten Harnstoffe über; die Cyanate tertiärer Basen sind keiner analogen Umwandlung fähig (WURTZ, *C. r.* **32**, 414; LEUCKART, *J. pr.* [2] **21**, 4). — Als Produkte der Einw. von Hydroxylaminsalzen auf Kaliumcyanat sind beobachtet: Oxyharnstoff und Isooxyharnstoff (Syst. No. 208), Oxybiuret (Syst. No. 208), Harnstoff und ein Kaliumsalz $KC_4H_9O_6N_6$ (?) (Nadeln, deren Lösung von Eisenchlorid rot gefärbt wird und FEHLINGsche Lösung reduziert) (DRESLER, STEIN, *A.* **150**, 242; HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 99; FRANCESCONI, PARROZZANI, *G.* **31** II, 334).

In Alkoholen löst sich Cyansäure unter Bildung von Allophansäureestern $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot R$ (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 395; *A.* **59**, 291; BAEYER, *A.* **114**, 156; HOFMANN, *B.* **4**, 268). Die wäßr. Lösung von Kaliumcyanat gibt beim Kochen mit α-Epichlorhydrin die Verbindung $\begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH\text{——}O \\ CH_2\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH\cdot NH\cdot CO \\ CH_2\text{——}O \end{matrix}$ (Syst. No. 4271) (THOMSEN, *B.* **11**, 2136; vgl. PATERNÒ, CINGOLANI, *G.* **38** I, 243; *R. A. L.* [5] **17** I, 237). — Beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in kalten Acetaldehyd entsteht Trigensäure $\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot NH \\ CO\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **59**, 296; HERZIG, *M.* **2**, 398). Einw. von Cyansäure auf Acrolein: MELMS, *B.* **3**, 759. — Silbercyanat liefert mit Säurechloriden

Acylisocyanate Ac·N:CO, neben vielen anderen Produkten (bei Carbonsäurechloriden vorwiegend Nitrile, bei Sulfonsäurechloriden Sulfonsäureanhydride, sowie stechend riechende Gase) (BILLETER, *B.* **36**, 3215; **37**, 690). Über Reaktion von Kaliumcyanat mit Chlorameisensäureäthylester vgl. bei diesem, S. 11. — Umwandlung der cyansauren Salze von Aminen in substituierte Harnstoffe s. S. 33. Kaliumcyanat liefert mit dem neutralen salzsauren Salz des symm. Dimethyl-hydrazins 1.2-Dimethyl-semicarbazid $H_2N·CO·N(CH_3)·NH·CH_3$ (KNORR, KÖHLER, *B.* **39**, 3263). Bei der Einw. einer ätherischen Lösung der Cyansäure auf eine ätherische Lösung von Diazomethan oder Diazoäthan in der Kälte entsteht nur Methylisocyanat $CH_3·NCO$ bezw. Äthylisocyanat $C_2H_5·NCO$ (PALAZZO, CARAPELLE, *C.* **1906** II, 1723; *G.* **37** I, 184). — Triäthylphosphin führt gasförmige Cyansäure in Cyanursäure über (HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 58).

Physiologisches Verhalten der Cyansäure und ihrer Salze: KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 858.

Analytisches.

Nachweis von Kaliumcyanat in Kaliumcyanid: SCHNEIDER, *B.* **28**, 1540.

Quantitative Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten nebeneinander: VICTOR, *Fr.* **40**, 462; WILD, *Z. a. Ch.* **49**, 123; MELLOR, *Fr.* **40**, 17; HERTING, *Z. Ang.* **14**, 585; EWAN, *C.* **1904** I, 1297; CUMMING, MASSON, *Chem. N.* **93**, 5, 17. Quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden, Rhodaniden und Sulfiden: MILBAUER, *Fr.* **42**, 77.

Salze der Cyansäure (Cyanate). Cyansaure Alkalien (mit Ausnahme von Ammoniumcyanat) vertragen Dunkelrotglut, ohne sich zu zersetzen, zerfallen aber beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Carbonate (WÖHLER, *Berzelius' Jahresber.* **3**, 77, 79). Die cyansauren Erden, Thalliumcyanat und wahrscheinlich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Metallderivate des Cyanamids (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 208). — Bildungswärme der Cyanate: BERTHELOT, *A. ch.* [7] **11**, 145; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 363. Thermochemisches über die Salze der Cyansäure: L., *A. ch.* [7] **16**, 363. — NH_4CON. *Darst.* Eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Äther und eine Lösung von Cyansäure in wasserfreiem Äther werden bei -20^0 vermischt (WALKER, WOOD, *P. Ch. S.* No. 193). Man mischt Ammoniakgas und Cyansäuredampf, nach Verdünnen beider Gase mit indifferenten Gasen, bei gewöhnlicher Temperatur (WA., WO., *Soc.* **77**, 22; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 393). Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (WA., WO., *Soc.* **77**, 25). Molekulare Lösungswärme: WA., WO., *Soc.* **77**, 29. Kann in trocknem Zustande tagelang bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden (WA., WO., *P. Ch. S.* No. 193), wandelt sich jedoch bei steigender Temperatur immer rascher in den isomeren Harnstoff um; so sind 3,5% des Ammoniumcyanats bei 45^0 in 7 Stunden, bei 57^0 in 1,1 Stunden in Harnstoff verwandelt; etwas oberhalb 80^0 erfolgt Schmelzung unter Umwandlung in Harnstoff (WA., WO., *Soc.* **77**, 30). Über die Umwandlungsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung bei der Umwandlung von trocknem Ammoniumcyanat in Harnstoff vgl.: WA., WO., *Soc.* **77**, 27, 30. Die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff erfolgt auch beim Erwärmen seiner wäßr. Lösung und ist hierbei zuerst beobachtet worden (vgl.: WÖHLER, *Ann. d. Physik* **12**, 253; LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 394; LIEBIG, *A.* **38**, 110). Über das Gleichgewicht, die Geschwindigkeit und Wärmeentwicklung bei der Isomerisation des Ammoniumcyanats in wäßr. oder wäßr.-alkoholischer Lösung zu Harnstoff vgl.: WALKER, HAMBLY, *Soc.* **67**, 746; WA., KAY, *Soc.* **71**, 489; WA., WOOD, *Soc.* **77**, 29; WALKER, *Ph. Ch.* **42**, 207. Verfolgung der Isomerisation von Ammoniumcyanat zu Harnstoff in Weinsäurediäthylester-Lösung: PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **93**, 1050. — NaCON. Krystallpulver; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (MULDER, *R.* **6**, 181). — KCON. Darstellung s. S. 32. Tetragonale (BRUGNATELLI, *B.* **27**, 837) Tafeln. D (bei gewöhnlicher Temperatur): 2,048 (MENDIUS, *J.* **1860**, 17); D_4: 2,056 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52). Leicht löslich in Wasser (WÖHLER, *Berzelius' Jahresber.* **3**, 79). Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* **1873**, 77. Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 851. Unlöslich in absolutem Alkohol (WÖ., *Ann. d. Physik* **1**, 118). 1 Liter Alkohol von 80% löst beim Kochen 62 g und in der Kälte 30 g (ERDMANN, *B.* **26**, 2441). Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* **1871**, 79; **1874**, 114. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Stehen oder beim Erwärmen unter Bildung von Ammoniak und Kaliumcarbonat (WÖHLER, *Berzelius' Jahresber.* **3**, 79; LIEBIG, *A.* **38**, 109). Die Zersetzung in Ammoniak und Kaliumcarbonat erfolgt vollständig auch bei längerem Kochen mit wasserhaltigem Alkohol (ERDMANN, *B.* **26**, 2440). — $KCON + KCl + PtCl_4 + H_2O$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Platinchlorid und Kaliumcyanat (CLARKE, OWENS, *Am.* **3**, 350). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — AgCON. Weißer Niederschlag (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **5**, 386). D (bei gewöhnlicher Temperatur): 4,004 (MENDIUS, *J.* **1860**, 17). 0,0075 g lösen sich bei 22^0 in 100 ccm Wasser (WILD, *Z. a. Ch.* **49**, 123). 100 Tle. Wasser

lösen bei 16° 0,006 Tle. (WALKER, HAMBLY, *Soc.* **67**, 747). 100 ccm Wasser lösen bei 12° 0,006 g (EWAN, *C.* **1904** I, 1297). Wenig löslich in kochendem Wasser (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 1, 120). Silbercyanat addiert 1 At.-Gew. Brom und liefert hierbei eine amorphe Verbindung $(CONBrAg)_x$, welche von Wasser unter Bildung von Silberbromid, Kohlendioxyd, Stickstoff und Cyanursäure zersetzt wird (DEAN, *Soc.* **85**, 1370). Silbercyanat löst sich leicht in Ammoniak; aus der Lösung krystallisieren Blättchen einer wenig beständigen Verbindung von Silbercyanat mit Ammoniak (WÖHLER, *Berzelius' Jahresber.* **3**, 79; vgl. PETERS, *B.* **41**, 3182). Silbercyanat löst sich in verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung (vgl. WÖHLER, *Ann. d. Physik* **5**, 386). — $Ba(CON)_2$ (Lehrbuch der Chemie von BERZELIUS, übersetzt von WÖHLER, 2. Aufl., Bd. II [Dresden 1826], S. 603; *Gm.* 1, 451; WÖHLER, *Berzelius' Jahresber.* **3**, 76; DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 207). Nadeln. Löslich in Wasser. — TlCON (KUHLMANN, *A.* **126**, 78; DR., *J. pr.* [2] **16**, 207). Blättchen; löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (K.). — $Pb(CON)_2$. *Darst.* Man löst rohes Kaliumcyanat in Wasser, entfernt mit $Ba(NO_3)_2$ das beigemischte K_2CO_3 und fällt das Filtrat mit $Pb(NO_3)_2$ (WILLIAMS, *Z.* **1868**, 352). Krystallinischer Niederschlag (WÖ., *Berzelius' Jahresber.* **3**, 79). Das trockne Salz ist sehr beständig und eignet sich daher sehr gut zum Aufbewahren von Cyansäure (WI.). Wenig löslich in kochendem Wasser (WÖ., *Berzelius' Jahresber.* **3**, 79); zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bleicarbonat und Harnstoff (CUMMING, *Soc.* **83**, 1391). Mit Ammoniumsulfat behandelt, liefert es leicht reinen Harnstoff (WI.). — $K_2[Co(CON)_4]$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **3**, 221; vgl. SAND, *B.* **36**, 1441). — $O_2Co_2(CON)_4 + 10NH_3$. *B.* Aus mit Ammoniak gesättigter Lösung von Kobaltokaliumcyanat mit Luft (SAND, *B.* **36**, 1441). Malachitgrünes Krystallpulver.

Polymere der Cyansäure.

Cyamelid (unlösliche Cyansäure) $C_3H_3O_3N_3$. Konstitution nach HANTZSCH (*B.* **38**, 1016):

```
HN:C———O———C:NH
   |           |
   O—C(:NH)—O
```

B. Die gasförmige Cyansäure polymerisiert sich unterhalb 150° zu Cyamelid (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **67**, 1345; *J.* **1868**, 315; vgl. auch J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 1. Heft, 2. Aufl. [Braunschweig 1901], S. 14, 195). Die flüssige Cyansäure verwandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde in eine feste Masse, welche zum größten Teil aus Cyamelid besteht (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 385; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 85; SENIER, WALSH, *Soc.* **81**, 290). Cyamelid entsteht beim Digerieren gleicher Teile Kaliumcyanat und Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 387, 390; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 87; HANTZSCH, HOFMANN, LEHMANN, *B.* **38**, 1017). Aus Carbonylchlorid in Ligroin beim Einleiten von Ammoniak unter Eiskühlung und Schütteln (HANTZSCH, STUER, *B.* **38**, 1042; vgl. auch STUER, *B.* **38**, 2326). Das rohe Cyamelid enthält Cyanursäure, von welcher es durch Extraktion mit heißem Wasser befreit wird (SE., WA., *Soc.* **81**, 290). — Weißes amorphes Pulver. Die reine Verbindung löst sich in Wasser von 15° zu 0,01% (SE., WA., *Soc.* **81**, 291). Unlöslich in organischen Flüssigkeiten, etwas löslich in wäßr. Ammoniak, reichlich in konz. Schwefelsäure (HA., HO., LE., *B.* **38**, 1018). Wird aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser unverändert gefällt (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 281). Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren (LI., WÖ., *Ann. d. Physik* **20**, 391). Verbrennungswärme für 1 g: 1633,9 Cal. (bei konstantem Volum), 1633,8 Cal. (bei konstantem Druck) (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 401). — Geht beim Destillieren in Cyansäure über (LI., WÖ.). Zersetzt sich bei vielstündigem Kochen mit Wasser vollständig unter Bildung von Ammoniumcarbonat und wenig Cyanursäure (HA., HO., LE.). Wird beim Erhitzen der Lösung in konz. Schwefelsäure auf 115° zum größten Teil in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt, während ein geringer Teil sich zu Cyanursäure isomerisiert (HA., HO., LE.; vgl. LI., WÖ.; WELTZIEN, *A.* **132**, 222). Cyamelid wird von kalter 20%iger Natronlauge in Trinatriumcyanurat verwandelt; beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge tritt teilweise Spaltung unter Bildung von Ammoniak und Carbonat ein (HA., HO., LE.; vgl. LI., WÖ.). Wird von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen (SENIER, WALSH, *Soc.* **81**, 291). — $Hg(C_3H_2O_3N_3)_2 + 3H_2O$. *B.* Aus Cyamelid und überschüssigem Quecksilberoxyd bei 1-wöchigem Schütteln (HANTZSCH, HOFMANN, LEHMANN, *B.* **38**, 1020). Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln, in Ammoniak, siedender Kalilauge und verdünnten Säuren. Zersetzt sich bei 180° in Wasser, Cyansäure und in Mercuriisocyanurat $(CONhg)_3$ (Syst. No. 3889) (HA., HO., LE.). Wird durch Schwefelwasserstoff, Alkalisulfide und Cyankalium zerlegt unter Bildung von Cyamelid und Mercuri-sulfid, resp. -cyanid (HA., HO., LE.).

Cyanursäure

```
CO·NH·CO            C(OH):N·C·OH
 ·     ·     bezw.   ·        ·
NH·CO·NH            N:C(OH)·N
```

, s. Syst. No. 3889.

Umwandlungsprodukte aus Cyansäure, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_5H_3O_3NCl_6$ = CHON + $2CCl_3$·CHO. *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Chloral; die gebildete Masse wird mit mäßig starker Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus Äther krystallisiert (BISCHOFF, *B.* **5**, 86). — Mikroskopische Prismen, schmilzt bei 167—170° unter teilweiser Zersetzung; spaltet sich vollkommen bei 200° in Chloral und Cyansäure. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, mäßig löslich in kaltem Alkohol und noch leichter in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak, Kohlendioxyd, Chloroform und Ameisensäure.

Verbindung $C_4H_2O_2N_2Cl_2$. *B.* Mischt man nicht zu konz. Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcyanat, so scheidet sich unter Kohlensäure-Entwicklung die Verbindung $C_4H_2O_2N_2Cl_2$ in Krystallflittern aus (WALLACH, *B.* **8**, 1327). Entsteht auch aus Chloral bei der Einw. von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat neben der Verbindung $C_4H_3O_2N_2Cl_3$ (s. u.) (ČECH, *B.* **9**, 1254). — In Wasser, Alkohol, Äther sehr schwer löslich (W.). Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt (Č.). Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (W.). — Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird unter Aufschäumen die Verbindung $C_4H_3O_4NCl_2$ (s. u.) in Krystallblättchen gefällt, während Salmiak in Lösung bleibt (Č.).

Verbindung $C_4H_3O_4NCl_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_4H_2O_2N_2Cl_2$ (s. o.) mit verdünnter Salzsäure (ČECH, *B.* **9**, 1255). — Sublimiert zum Teil unzersetzt in Tafeln; löst sich in Wasser und Alkohol. F: 154°.

Verbindung $C_4H_3O_2N_2Cl_3$ = CHON + CCl_3·CHO + HCN. *B.* Aus Chloral, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat (ČECH, *B.* **8**, 1174; **9**, 1253). — Krystallnadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; heißes Wasser bewirkt Zersetzung und Abscheidung von Blausäure und Ameisensäure (ČECH, *B.* **9**, 1253). F: 80°; sublimiert teilweise unzersetzt bei 100° (Č., *B.* **8**, 1175; *B.* **9**, 1253). — Verdünnte Säuren wirken selbst beim Kochen langsam ein (Č.). Mit wäßr. Cyankaliumlösung in Berührung geht der Körper in die Verbindung $C_4H_2O_2N_2Cl_2$ (s. o.) über (Č., *B.* **9**, 1254). Äthylamin wirkt lebhaft ein und bildet die Verbindung OHC·CCl_2·NH·C_2H_5 (s. Syst. No. 336) (ČECH, *B.* **10**, 880).

Funktionelle Derivate der Cyansäure.

N-Alkyl-carbonimide (Isocyansäureester) Alk·N:C:O sind bei den einzelnen Aminen Alk·NH_2 (Syst. No. 335 ff.) als funktionelle Derivate eingereiht.

Chlormethyl-isocyanat, Chlormethyl-carbonimid C_2H_2ONCl = OC:N·CH_2Cl. *B.* Aus Natriumazid in Amyläther und Chloracetylchlorid auf dem Wasserbade (SCHROETER, *B.* **42**, 3358). — Kp: 80—81°.

Acetaminomethyl-isocyanat, Acetaminomethyl-carbonimid $C_4H_6O_2N_2$ = OC:N·CH_2·NH·CO·CH_3. *B.* Man säuert die Lösung von 1 Mol.-Gew. Aceturylhydrazid CH_3·CO·NH·CH_2·CO·NH·NH_2 (Syst. No. 364) und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in wenig Eiswasser mit Essigsäure an und trocknet den erhaltenen (zunächst aus Aceturazid bestehenden) Niederschlag (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 444). — Schwer löslich in Wasser (R.).

Acetyl-isocyanat, Acetyl-carbonimid, Acetylisocyansäure $C_3H_3O_2N$ = OC:N·CO·CH_3. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Knallquecksilber $Hg(CON)_2$ (Bd. I, S. 722) unter Ligroin; daneben entstehen Quecksilberchlorid, wenig Blausäure, Monoacetylharnstoff und symm. Diacetylharnstoff (SCHOLL, *B.* **23**, 3510). Durch Eintragen von Silbercyanat in Acetylchlorid (BILLETER, *B.* **36**, 3216). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{737}: 80° bis 80,3°; D_4^{18}: 1,0892; leicht löslich (B.). — Verwandelt sich bald in ein braunes Harz (B.). Durch Wasser erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und Acetamid (SCH.). Bei der Einw. von Ammoniakgas bildet sich Monoacetylharnstoff (SCH.). Mit absolutem Alkohol entsteht Acetylurethan (SCH.). Beim Erhitzen mit Acetamid entsteht symm. Diacetylharnstoff (SCH.). Reagiert leicht mit Phenol, Benzamid und Phenylhydrazin (B.).

Carbäthoxyl-isocyanat, Carbäthoxy-carbonimid $C_4H_5O_3N$ = OC:N·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Erhitzen von Ammoniaktricarbonsäure-triäthylester $N(CO_2·C_2H_5)_3$ mit Phosphorpentoxyd auf 120° (DIELS, WOLF, *B.* **39**, 687). — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{731}: 115—116°. Löslich in Äther, Aceton (D., W.). — Wird beim Erhitzen auf 100—200° nicht verändert (DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2395). Bildet mit Wasser Carbonyldiurethan $OC(NH·CO_2·C_2H_5)_2$ (D., W.). Gibt mit konz. Schwefelsäure Carbamidsäureäthylester (D., J.). Mit Ammoniak entsteht Allophansäureäthylester $H_2N·CO·NH·CO_2·C_2H_5$ (D., W.). Liefert mit Alkohol Ammoniakdicarbonsäurediäthylester $HN(CO_2·C_2H_5)_2$ (D., W.; D., J.). Gibt mit Acetanhydrid Acetylurethan (D., J.). Mit Blausäure entsteht in Gegenwart von Kaliumcyanid, Pyridin oder Soda die Verbindung $C_9H_{11}O_6N_3$ (s. S. 37) (D., J.). Gibt mit Aminen (Äthylamin, Anilin usw.) substituierte Allophansäureester (D., W.; D., J.). Mit Anthranil-

säure entsteht die Verbindung $C_6H_4(CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1897) (D., J.).

Verbindung $C_9H_{11}O_6N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot N(CO\cdot CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot N-CO \\ \qquad\quad HN:C-CO \end{array}\!\!>\!N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxyl-isocyanat und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von etwas Cyankalium, Pyridin oder Soda unter Kühlung (DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2398). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: ca. 125° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Äther; leicht löslich in kaltem Aceton, Eisessig, Alkohol und Benzol. Löslich in verdünnten Alkalien. — Wird beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung unter Bildung von Blausäure zersetzt.

Kohlensäure-dimethylester-imid, „Imidokohlensäure-dimethylester" $C_3H_7O_2N = (CH_3\cdot O)_2C:NH$. *B.* Beim Schütteln von Kohlensäure-dimethylester-chlorimid mit einer Lösung von arseniger Säure in wäßr. Kalilauge (SANDMEYER, *B.* **19**, 866). Durch Einw. von Bromcyan auf Natriummethylat (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2471). — Gleicht dem analogen Äthylester (s. u.), kann aber aus der wäßr. Lösung nicht durch Kali abgeschieden werden (S.).

Kohlensäure-dimethylester-chlorimid, „Chlorimidokohlensäure-dimethylester" $C_3H_6O_2NCl = (CH_3\cdot O)_2C:NCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte wäßr. Lösung von Methylalkohol, Kaliumcyanid und Natriumhydroxyd (SANDMEYER, *B.* **19**, 864). — Krystallmasse. F: 20°.

Kohlensäure-diäthylester-imid, „Imidokohlensäure-diäthylester" $C_5H_{11}O_2N = (C_2H_5\cdot O)_2C:NH$. *B.* Wird am leichtesten erhalten durch Einleiten von Chlor in ein gekühltes Gemisch von 80 g Natriumhydroxyd, 80 g Kaliumcyanid, 600 g Wasser und 200 g Alkohol (SANDMEYER, *B.* **19**, 862; NEF, *A.* **287**, 286). Entsteht auch beim Versetzen von Natriumäthylat bei —10° mit einer Lösung von Chlorcyan oder Bromcyan in absolutem Alkohol (N., *A.* **287**, 313), oder beim Zusatz von überschüssiger konz. Natronlauge (oder Kalilauge) bei —10° zu einem Gemisch von Chlorcyan (oder Bromcyan), Wasser und Alkohol (NEF, *A.* **287**, 314), oder auch bei der Einw. von Äthylhypochlorit auf eine Lösung von Kaliumcyanid in Wasser und Alkohol bei —7° (NEF, *A.* **287**, 298). Durch Einw. von Äthyljodid und Silberoxyd auf Urethan (neben Triäthylisocyanurat) (LANDER, *Soc.* **79**, 703). Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-[iminoäthyläther] $C_2H_5\cdot O\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (Bd. II, S. 547) oder von Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril $NC\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (Bd. II, S. 549) in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat (NEF, *A.* **287**, 285). Man schüttelt 15 g Kohlensäure-diäthylester-chlorimid $(C_2H_5\cdot O)_2C:NCl$ (s. u.) mit der Lösung von 11 g Arsentrioxyd und 30 g Kaliumhydroxyd in 120 g Wasser bei höchstens 50°; das abgeschiedene Öl wird über Kaliumhydroxyd entwässert (SANDMEYER, *B.* **19**, 864). — Basisch riechendes Öl (NEF, *A.* **287**, 285). Kp: 138—140° (geringe Zers.); Kp_{36}: 62° (NEF, *A.* **287**, 285); Kp_{744}: 141° (korr.) (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2470). D^{23}: 0,948 (WESTPHAL, NEF, *A.* **287**, 286); $D_4^{18,3}$: 0,9637 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). $n_\alpha^{18,2}$: 1,41472; $n_D^{18,2}$: 1,41704; $n_\gamma^{18,2}$: 1,42674 (BRÜHL). Mischt sich mit Wasser; wird aus nicht zu konz. wäßr. Lösungen durch Kaliumhydroxyd, wahrscheinlich als Hydrat, abgeschieden (NEF, *A.* **287**, 287; vgl. SANDMEYER, *B.* **19**, 865). — Wird erst durch mehrstündiges Erwärmen in zugeschmolzenem Rohr auf 200° in Alkohol und Cyanursäuretriäthylester $\begin{array}{c} C_2H_5\cdot O\cdot C{=\!=}N{-\!-}C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot N \end{array}$ (Syst. No. 3868) gespalten (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2470). Mit Alkalihypochlorit entsteht Kohlensäure-diäthylester-chlorimid (S., *B.* **19**, 866). Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in eine Lösung des Esters in absolutem Äther, so scheidet sich ein zähes Hydrochlorid aus, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Äther löst und beim Erhitzen glatt zerfällt in Äthylchlorid und Urethan (S., *B.* **19**, 865). Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Kaliumcyanat und Alkohol (NEF, *A.* **287**, 288). Wird von wäßr. Säuren in Ammoniak und Diäthylcarbonat zerlegt (S., H., M., *B.* **28**, 2471). Beim Kochen mit wäßr. Ammoniak entsteht Guanidin (S., *B.* **19**, 865). Liefert mit salzsaurem o-Phenylendiamin Äthoxymethenyl-phenylendiamin $C_6H_4\!<\!\begin{array}{c}NH\\N\end{array}\!\!>\!C\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3509) (S., *B.* **19**, 2654). Mit salzsaurem o-Amino-phenol entsteht analog die Verbindung $C_6H_4\!<\!\begin{array}{c}O\\N\end{array}\!\!>\!C\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4222) und mit salzsaurer o-Amino-benzoesäure die Verbindung $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1898) (S., *B.* **19**, 2655, 2656).

Kohlensäure-diäthylester-chlorimid $C_5H_{10}O_2NCl = (C_2H_5\cdot O)_2C:NCl$. *B.* Man leitet Chlor in eine abgekühlte Lösung von 80 g Natriumhydroxyd, 80 g Kaliumcyanid (von

96—98%), 200 g Alkohol und 600 g Wasser, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist; das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen, abgepreßt, in Äther gelöst und die über Kaliumhydroxyd getrocknete ätherische Lösung verdunstet (SANDMEYER, *B.* **19**, 862). — Große Prismen. Riecht eigentümlich reizend. F: 39°. Nicht destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (S.). Brechungsindices in ätherischer Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 396, 404. — Wird durch heiße konz. wäßr. Kalilauge nicht angegriffen (S.). Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort Spaltung in Ammoniak, Kohlensäurediäthylester und Chlorstickstoff (S.). Schwefelwasserstoff wirkt in Gegenwart von Wasser zersetzend unter Bildung von Kohlensäurediäthylester, Ammoniumchlorid und unter Schwefelabscheidung (S.). Scheidet aus Jodwasserstoffsäure Jod ab (S.). Gibt mit Arsentrioxyd und Kaliumhydroxyd in wäßr. Lösung Kohlensäure-diäthylester-imid (s. o.) (S.).

Kohlensäure-diäthylester-bromimid $C_5H_{10}O_2NBr = (C_2H_5\cdot O)_2C:NBr$. *B.* Aus Imidokohlensäurediäthylester und Acetbromamid $CH_3\cdot CO\cdot NHBr$ in wäßr. Lösung (SELIWANOW, *B.* **26**, 425). Beim Versetzen einer verdünnten wäßr. Lösung von Imidokohlensäurediäthylester mit einer Lösung von Brom in Natronlauge (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2470). — Prismen (aus Äther). F: 43° (H., M.). Leicht löslich in Äther (H., M.). Brechungsindices in ätherischer Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 396, 404).

Verbindung $C_6H_{12}O_6N_2S = O_2S[O\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$ oder $O_2S(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ s. S. 23.

Chlorcyan, Cyanchlorid $CNCl = ClC\colon N$ oder $C\colon NCl$. Zur Konstitution vgl.: CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 191; TAMBURELLO, MILAZZO, *G.* **38** I, 97; MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 69; GUTMANN, *B.* **42**, 3627. — *B.* Bei der Einw. von Chlor auf wäßr. Blausäure (BERTHOLLET, *A. ch.* [1] **1**, 35; GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] **95**, 200; GAUTIER, *A.* **141**, 122). Bei der Einw. von Chlor auf Quecksilbercyanid in Gegenwart von Wasser im Dunkeln (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **35**, 294; *Berzelius' Jahresber.* **8**, 89; **12**, 79; *Ann. d. Physik* **11**, 87; **21**, 495; WÖHLER, *A.* **73**, 220 Anm.) oder bei 0° (CAHOURS, CLOËZ, *C. r.* **38**, 358; *A.* **90**, 97); bei der Bildung von Chlorcyan aus Quecksilbercyanid und Chlor sollen zuweilen Explosionen vorkommen (WEITH, *B.* **7**, 1745). Beim Glühen der in Hochöfen häufig sich bildenden titanhaltigen Würfel, welche auch durch Schmelzen von wasserfreiem Ferrocyankalium mit Titansäure erhalten werden können, in Chlorgas entsteht die Verbindung $TiCl_4 + CNCl$, deren wäßr. Lösung beim Erwärmen Chlorcyan entwickelt (WÖHLER, *A.* **73**, 34). Bei der Einw. von sublimiertem Aluminiumchlorid auf Knallquecksilber $Hg(CON)_2$ (Bd. I, S. 722) in Gegenwart von aromatischen Kohlenwasserstoffen (SCHOLL, *B.* **36**, 12).

Darst. Man versetzt bei 0° gesättigtes Chlorwasser vorsichtig, unter Kühlung, mit Kaliumcyanid bis zum Verschwinden der gelben Farbe, sättigt dann bei 0° mit Chlor bis zum Krystallisieren von Chlorhydrat und trägt wieder Kaliumcyanid ein, wobei ein Überschuß von Kaliumcyanid zu vermeiden ist; durch Erwärmen im Wasserbade wird das Chlorcyan aus der wäßr. Lösung ausgetrieben (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2471). — Man leitet Chlor in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 260 g Kaliumcyanid und 90 g krystallisiertem Zinkvitriol in 8 Liter Wasser, bis der entstandene Niederschlag von Zinkcyanid sich fast vollständig wieder aufgelöst hat (HELD, *Bl.* [3] **17**, 290).

Leicht kondensierbares Gas von heftigem, zu Tränen reizendem Geruche (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **35**, 342; *Berzelius' Jahresber.* **8**, 90; *Ann. d. Physik* **11**, 91). Erstarrt bei —5° bis —6° krystallinisch (WURTZ, *A.* **79**, 284). Kp: +15,5° (WURTZ, *A.* **79**, 284; SALET, *A.* **136**, 144); Kp_{760}: +12,66° (REGNAULT, *J.* **1863**, 70). Tension des Dampfes: R., *J.* **1863**, 65, 67. 1 Vol. Wasser löst bei 20° 25 Vol., 1 Vol. Äther 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. gasförmiges Chlorcyan (S., *A. ch.* [2] **35**, 342; *Berzelius' Jahresber.* **8**, 90). Das flüssige Chlorcyan ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol (WU., *A.* **79**, 284, 286). Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* **1871**, 79; **1874**, 114; vgl. LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 430.

Reines trocknes Chlorcyan ist beständig; in Gegenwart von wenig Wasser oder Chlorwasserstoff geht es in Cyanurchlorid $\begin{matrix} ClC:N\cdot CCl \\ \vdots \quad\quad \ddot{} \\ N:CCl\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3799) über (NEF, *A.* **287**, 358; HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2471). Auch Chlor bewirkt Polymerisation zu Cyanurchlorid (WURTZ, *A.* **79**, 285; NAUMANN, VOGT, *A.* **155**, 175). Chlorcyan reagiert quantitativ beim Erwärmen mit wäßr. Lösungen von Jodwasserstoff, Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff unter Bildung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff einerseits und Jod bezw. Schwefelsäure oder Schwefel andererseits (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 192, 195). Bei der Einw. von alkalischen Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfit und Natronlauge, oder Natriumarsenit und Natronlauge entstehen Natriumcyanid und Natriumchlorid (neben Natriumsulfat bezw. Natriumarseniat) (GUTMANN, *B.* **42**, 3626). Chlorcyan löst sich in Kalilauge unter Bildung von

Kaliumchlorid und Kaliumcyanat (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **35**, 345; vgl. NEF, *A.* **287**, 316; CH., W., *Soc.* **81**, 193, 196). Beim Einleiten von Chlorcyan in eine wäßr. Lösung von Kaliumsulfid und Kalilauge entstehen Kaliumrhodanid und Kaliumchlorid (G., *B.* **42**, 3627). Mit Ammoniak (in ätherischer oder wäßr. Lösung) bildet Chlorcyan Cyanamid und Ammoniumchlorid (CLOËZ, CANNIZZARO, *C. r.* **32**, 63; *A.* **78**, 229; I. TRAUBE, *B.* **18**, 462). Chlorcyan reagiert mit Hydrazin analog Bromcyan (vgl. S. 40) (PELLIZZARI, CANTONI, *G.* **35** I, 297; P., RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 435; P., REPETTO, *G.* **37** II, 319; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 423; ST., HOFMANN, *B.* **37**, 4524). Die wäßr. Lösung von Chlorcyan wird nicht durch Silbernitrat gefällt (SÉRULLAS, *Berzelius' Jahresber.* **8**, 90). — Die alkoholische Lösung von Chlorcyan zersetzt sich bald unter Bildung von Kohlensäurediäthylester, Carbamidsäureäthylester, wenig Äthylchlorid und Ammoniumchlorid (WURTZ, *A.* **79**, 286; vgl. NEF, *A.* **287**, 317). Beim Versetzen von Chlorcyan in wäßr.-alkoholischer Lösung mit überschüssiger Natronlauge entsteht Kohlensäure-diäthylester-imid $(C_2H_5\cdot O)_2C:NH$ und als Nebenprodukt Carbamidsäureäthylester (NEF, *A.* **287**, 314). Chlorcyan wirkt auf alkoholfreies Natriumäthylat nicht ein; bei Gegenwart von absolutem Alkohol entsteht bei -10^0 Kohlensäure-diäthylester-imid $(C_2H_5\cdot O)_2C:NH$ und bei gewöhnlicher Temperatur daneben noch Triäthylcyanurat $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot C=\!=\!=N—C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3868) (N., *A.* **287**, 313; vgl. CLOEZ, *C. r.* **44**, 483; *A.* **102**, 355; *C. r.* **70**, 1172; GAL, *C. r.* **61**, 527; *A.* **137**, 128; HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 269. Einw. von Chlorcyan auf Äther: COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 232. Mit Kaliumcyanid in wäßr.-alkoholischer Lösung entsteht bei 0^0 Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril $C_2H_5\cdot O\cdot C(:NH)\cdot CN$ (Bd. II, S. 549) neben wenig Oxalsäure-bis-[iminoäthyläther] (Bd. II, S. 547) (NEF, *A.* **287**, 293). Bei der Einw. von Methylamin auf Chlorcyan entsteht neben Methylcyanamid das symm. Dimethyl-guanidin (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3600). Reaktion mit Anilin: CAH., CL., *A.* **90**, 92. Chlorcyan reagiert mit Phenylhydrazin analog Bromcyan (vgl. S. 40) (PELLIZZARI, TIVOLI, *G.* **22** I, 226; P., *G.* **37** I, 612; **41** I, 54). Reagiert mit Diazoäthan in Äther unter Bildung von Chlor-methyl-osotriazol $\begin{matrix} CH_3\cdot C——CCl \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3798) und dessen N-Äthyl-derivat; analog wirkt Diazomethan (TAMBURELLO, MILAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 415; *G.* **38** I, 99).

Chlorcyan ist sehr giftig (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **35**, 344).

Additionelle Verbindungen des Chlorcyans. — $BCl_3 + CNCl$. Kleine Prismen. Wird von Wasser heftig zerlegt in Chlorwasserstoff, Chlorcyan und Borsäure. Sublimiert nicht unzersetzt (MARTIUS, *A.* **109**, 79). — $TiCl_4 + CNCl$. Citronengelbe Krystalle. Sublimierbar. Raucht sehr stark an der Luft. Wird von Wasser heftig zersetzt unter Abscheidung von Chlorcyan. Gibt mit Ammoniakgas eine tief-orangerote Verbindung (WÖHLER, *A.* **73**, 34, 220). — $SbCl_5 + CNCl$ (?) (KLEIN, *A.* **74**, 87). — Verbindung von Chlorcyan mit Propionitril $CNCl + C_2H_5\cdot CN$. Flüssig. Kp: 60—68°. Wird durch Wasser zersetzt (HENKE, *A.* **106**, 286).

Bromcyan, Cyanbromid $CNBr = BrC:N$ oder $C:NBr$. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von Brom zu einer konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung bei 0^0 (LANGLOIS, *A. ch.* [3] **61**, 482; *A. Spl.* **1**, 384). Durch Einw. von Brom auf feuchtes Quecksilbercyanid unter Kühlung (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **34**, 100; **35**, 293; *Berzelius' Jahresber.* **8**, 94) — *Darst.* Man läßt unter Umschütteln und unter Kühlung eine auf 0^0 abgekühlte Lösung von 65 g Kaliumcyanid (von 96—98%) in 120 g Wasser in mit wenig Wasser überschichtetes Brom (150 g) tropfen und destilliert das Produkt im Wasserbade ab (SCHOLL, *B.* **29**, 1823; vgl. auch BAUM, *B.* **41**, 523). Über die technische Darstellung von Bromcyan aus Alkalibromid, Alkalibromat, Alkalicyanid und Schwefelsäure vgl.: EWAN, *C.* **1907** I, 591; GÖPNER, *C.* **1908** I, 1807).

Nadeln oder Würfel von heftigem Geruche (SÉR., *A. ch.* [2] **34**, 101). F: 52°; Kp_{750}: 61,3° (korr.) (MULDER, *R.* **4**, 151). Ist sehr flüchtig (SÉR.). Verhalten des Bromcyans in der Hitze: MULDER, *R.* **5**, 85. Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* **1871**, 80.

Bromcyan polymerisiert sich durch Einw. von Brom oder Bromwasserstoff auf seine ätherische Lösung (PONOMAREW, *B.* **18**, 3261) oder von Aluminiumtrichlorid in Schwefelkohlenstofflösung zu Cyanurbromid $\begin{matrix} BrC:N\cdot CBr \\ N:CBr\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3799) (SCHOLL, NOERR, *B.* **33**, 1054). — Reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ mit wäßr. Lösungen von Jodwasserstoff, Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff unter Bildung von Cyanwasserstoff, Bromwasserstoff einerseits und Jod bezw. Schwefelsäure oder Schwefel andererseits (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 192, 196). Bei der Einw. von Alkalisulfit oder Alkaliarsenit auf die wäßr.-alkalische Lösung von Bromcyan entstehen Alkalicyanid und Alkalibromid neben Alkalisulfat bezw. Alkaliarseniat (GUTMANN, *B.* **42**, 3627). Durch Kalilauge erfolgt Zersetzung in Kaliumcyanat und Kaliumbromid (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **35**, 345; vgl. NEF, *A.* **287**, 316). Alkalisulfid in wäßr.-alkalischer Lösung erzeugt Alkalirhodanid und Alkali-

bromid (GU., *B.* **42**, 3627). — Durch Einw. von Hydroxylamin in Äther-Alkohol bei —20° entsteht Dioxyguanidin-Hydrobromid $HN:C(NH\cdot OH)_2 + HBr$ (Syst. No. 208) (WIELAND, *B.* **38**, 1445). Bei der Einw. von Hydroxylamin in Äther-Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt mit explosionsartiger Heftigkeit Reduktion des Bromcyans zu Cyanwasserstoff und Bromwasserstoff, während Hydroxylamin zu Stickstoff und Wasser oxydiert wird; daneben findet Hydrolyse des Bromcyans statt unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniumbromid und Hydroxylamin-Hydrobromid (WIELAND). 1 Mol.-Gew. Bromcyan liefert mit 2 Mol.-Gew. Hydrazin beim Erhitzen in wäßr. Lösung als Hauptprodukte symm. Diaminoguanidin-Hydrobromid neben dem Hydrobromid des „Guanazins"

HN————NH
HN:C—N(NH_2)—C:NH

(Syst. No. 3888) und Carbaminyl-carbohydrazid $H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (PELLIZZARI, CANTONI, *B.* **38**, 283; *G.* **35** I, 294; P., RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 435; P., REPETTO, *G.* **37** II, 319; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 423). 1 Mol.-Gew. Bromcyan liefert mit 1 Mol.-Gew. Hydrazin oder Diaminoguanidin-Hydrobromid in der Kälte in wäßr. Lösung das Hydrobromid des „Guanazins" (P., C., *B.* **38**, 283; *G.* **35** I, 300, 301; P., RE., *G.* **37** II, 319).

Bei der Einw. von Bromcyan auf Alkohol entstehen Urethan, Äthylbromid, Ammoniumbromid, Kohlendioxyd u. a. Verbindungen (MULDER, *R.* **5**, 65). Bei der Einw. einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf eine Lösung von Bromcyan in absoluten Alkohol bei —10° entstehen Kohlensäure-diäthylester-imid $(C_2H_5\cdot O)_2C:NH$ und Natriumbromid; läßt man die Umsetzung bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur vor sich gehen, so wird daneben in geringer Menge Cyanursäure-triäthylester gebildet (NEF, *A.* **287**, 313; vgl. MULDER, *R.* **1**, 63, 191; **2**, 133; **3**, 287; *B.* **15**, 70; **16**, 390, 2763; PONOMAREW, *B.* **15**, 513). — Bromcyan liefert, mit Harnstoff auf 150° erhitzt, trimeren Cyanharnstoff

$H_2N\cdot CO\cdot N:C$———NH———$C:N\cdot CO\cdot NH_2$
$NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot NH$

(Syst. No. 3889) (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1012). — Bromcyan reagiert mit Benzylcyanid und Natriumäthylat unter Bildung von Brombenzylcyanid $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CN$ und Diphenylmaleinsäurenitril (v. B., *B.* **36**, 2652). — Bei der Kondensation von Bromcyan mit Anilin auf dem Wasserbade entsteht symm. Diphenylguanidin (v. B., *B.* **42**, 2047). Die Einw. von Anthranilsäure führt zu Bis-[o-carboxy-phenyl]-guanidin $HN:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 30). Bromcyan wirkt auf tertiäre Amine NRR'R'' derart ein, daß ein disubstituiertes Cyanamid NC·NR'R'' und ein Alkylbromid RBr entsteht (v. BRAUN, *B.* **33**, 1438). So erhält man aus Dimethyl-o-toluidin Methyl-o-tolyl-cyanamid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CN$ neben Trimethyl-o-tolyl-ammoniumbromid (v. B., *B.* **41**, 2152), aus Dimethyl-p-toluidin Methyl-p-tolyl-cyanamid und Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromid (v. B., *B.* **41**, 2108). Mit symm. Dimethyl-diphenyl-cadaverin $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ entsteht das N.N'-Dicyan-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin $C_6H_5\cdot N(CN)[CH_2]_5\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$; dasselbe Produkt entsteht mit symm. Diphenyl-cadaverin (v. B., *B.* **41**, 2166). Diäthylaminoessigsäureäthylester liefert mit Bromcyan neben Bromessigester und Diäthylcyanamid den N-Äthyl-N-cyan-aminoessigester $C_2H_5\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (v. B., *B.* **40**, 3937). Mit Dimethylamino-acetonitril entstehen N-Methyl-N-cyan-aminoacetonitril $CH_3\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CN$, Trimethylcyanomethylammoniumbromid $NC\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$, Methylbromid und geringe Mengen Bromacetonitril (v. B.). Mit Diäthylamino-acetonitril entstehen N-Äthyl-N-cyan-aminoacetonitril, Diäthyl-cyanamid, Bromacetonitril und das Hydrobromid des Äthylamino-acetonitrils (v. B.). Bromcyan gibt mit Methyl-phenylamino-acetonitril $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ im verschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade neben Cyanwasserstoff Methyl-p-bromphenyl-aminoacetonitril $BrC_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ und ein cyanwasserstoffsaures Salz der Verbindung $C_{18}H_{18}N_4$ (Syst. No. 1646) (v. B., *B.* **41**, 2103). Mit Äthylphenylamino-acetonitril liefert es beim Erwärmen auf dem Wasserbade neben einer Verbindung $C_{20}H_{22}N_4$ (Syst. No. 1646) das Äthyl-p-bromphenyl-aminoacetonitril (v. B.). — Bromcyan liefert mit β-Phenyl-hydroxylamin je nach den Bedingungen Phenylcyan-hydroxylamin $C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CN$ oder Diphenyldioxyguanidin $[C_6H_5\cdot N(OH)]_2C:NH$ (WIELAND, *B.* **37**, 1536). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther unter Kühlung das Anilinocyanamid $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CN$ (PELLIZZARI, *G.* **37** I, 619, 620); in Wasser, Alkohol oder Benzol entsteht dagegen als Hauptprodukt das N-Amino-phenylcyanamid $C_6H_5\cdot N(NH_2)\cdot CN$, während das daneben gebildete Anilino-cyanamid $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CN$ nicht isoliert werden kann, sondern zum Teil zu Phenylsemicarbazid hydrolysiert wird, zum Teil mit dem gebildeten Hydrobromid des Phenylhydrazins weiter reagiert unter Bildung von Dianilino-guanidin-Hydrobromid $HN:C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2 + HBr$, zum Teil zu dem Hydrobromid des Phenyl-anilino-guanazols

$C_6H_5\cdot N$————NH
HN:C—N($NH\cdot C_6H_5$)·C:NH

(Syst. No. 3888) polymerisiert wird (P., *G.* **37** I, 617; **41** I, 54). — Mit Piperidin unter (ungemäßigter) Selbsterwärmung entsteht Bis-[pentamethylen]-guanidin $C_5H_{10}N\cdot C(:NH)\cdot NC_5H_{10}$ (v. BRAUN, *B.* **42**, 2039). Mit N-substituierten Piperidinen, deren Radikal fest am Stickstoff haftet, entstehen unter Aufspal-

tung des Piperidinringes gebromte Cyanamide, z. B. mit N-Phenyl-piperidin das [ε-Brom-amyl]-cyananilin $CH_2Br\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$; daneben entstehen entweder die Bromwasserstoffsalze der Ausgangsbasen oder komplizierte Bromide quartärer Ammoniumverbindungen, die durch Anlagerung der gebromten Cyanamide an die Ausgangsbase gebildet werden, z. B. $C_5H_{10}NBr(C_6H_5)\cdot[CH_2]_5\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$ (v. B., *B.* **40**, 3914). Ähnlich wie N-Phenyl-piperidin reagiert auch N-Isoamyl-piperidin (v. B., *B.* **40**, 3928); N-Methyl-piperidin wird nicht aufgespalten, sondern entalkyliert und liefert N-Cyan-piperidin $C_5H_{10}N\cdot CN$ neben Methylbromid; mit N-Äthyl-, N-Propyl-, N-Butyl-piperidin verlaufen beide Reaktionen nebeneinander (v. B., *B.* **33**, 2734; **42**, 2035). Mit Piperidino-acetonitril entstehen einerseits N-Cyan-piperidin und Bromacetonitril (bezw. die durch Anlagerung von Bromacetonitril an Piperidino-acetonitril entstandene Verbindung $C_5H_{10}NBr\cdot(CH_2\cdot CN)_2$ (v. B., *B.* **41**, 2152), andererseits unter Ringsprengung die Verbindung $CH_2Br\cdot[CH_2]_4\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ (?) (v. B., *B.* **42**, 2056). N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ gibt N-Cyan-piperidin, [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther und [ε-Brom-amyl]-[γ-phenoxy-propyl]-cyanamid (v. Braun, *B.* **42**, 2040). Mit β-Piperidino-propionsäure-äthylester $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ entstehen N-Cyan-piperidin und Acrylsäureäthylester, der sich aus dem primär entstehenden β-Brom-propionsäure-äthylester bildet (v. B., *B.* **42**, 2049). Bei der Einw. auf Pyridin und Anilin entsteht die Verbindung $C_{17}H_{17}N_2Br$ (Syst. No. 1604) (König, *J. pr.* [2] **69**, 105; **70**, 23, 52). Bromcyan reagiert mit N-Methyl-tetrahydrochinolin unter Bildung von N-Cyan-tetrahydrochinolin und Methylbromid, welches weiter Dimethyltetrahydrochinoliniumbromid liefert; bei Einw. auf N-Äthyl- bezw. N-Propyl-tetrahydrochinolin findet neben dieser Reaktion in wachsendem Betrage Ringöffnung unter Bildung von z. B. o-[γ-Brom-propyl]-cyan-propyl-anilin statt (v. Braun, *B.* **42**, 2223). — Bromcyan liefert mit Diazomethan in Äther N-Methyl-brom-osotriazol $\begin{matrix} CH & \text{———} & CBr \\ \| & & \| \\ N & -N(CH_3)\cdot & N \end{matrix}$ (Syst. No. 3798); analog reagiert Diazoäthan (Tamburello, Milazzo, *R. A. L.* [5] **16** II, 417, 418; *G.* **38** I, 100, 101).

Bromcyan ist sehr giftig (Sérullas, *A. ch.* [2] **34**, 102). Physiologisches Verhalten: Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 859.

Über Verwendung des Bromcyans zur Extraktion des Goldes aus seinen Erzen vgl.: Ewan, *C.* **1907** I, 591; Göpner, *C.* **1908** I, 1807.

Jodcyan, Cyanjodid CNI = IC⋮N oder C:NI. Zur Frage der Anwesenheit von Jodcyan im käuflichen Jod vgl.: Scanlan, F. Meyer, *J.* **1847/48**, 380; Klobach, *J.* **1849**, 251; Herzog, *Ar.* **111**, 131; Wittstein, Ssemenow, *J.* **1871**, 224; Milbauer, Hac, *Fr.* **44**, 292; R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, Abt. II [Leipzig 1913], S. 345. — *B.* Beim Erwärmen von Silbercyanid (Wöhler, *Berzelius' Jahresber.* **2**, 75) oder Quecksilbercyanid (Sérullas, *A. ch.* [2] **27**, 188; *Berzelius' Jahresber.* **5**, 66; *A. ch.* [2] **35**, 293, 346 Anm.; Seubert, Pollard, *B.* **23**, 1062) mit Jod. Bei der Einw. von wäßr. Blausäure auf Jodstickstoff $N_2H_3I_3$ (Chattaway, Stevens, *Am.* **24**, 333). Auf Zusatz von Rhodankalium zu einer überschüssigen konz. Lösung von Jodsäure (Ganassini, *C.* **1903** II, 466). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. fein geriebenes Quecksilbercyanid mit einer Lösung von 2 Tln. Jod in Äther, dampft den Äther ab und befreit das erhaltene Jodcyan durch nochmaliges Lösen und Verdampfen von anhaftendem Quecksilberjodid (Linnemann, *A.* **120**, 36).

Krystallisiert (aus Äther oder absolutem Alkohol) in kleinen vierseitigen Tafeln, aus 80%igem Alkohol in Nadeln (Herzog, *Ar.* **111**, 130; *J.* **1850**, 354). Riecht stechend (Sérullas). Erstarrungspunkt: 142,5° (Seubert, Pollard, *B.* **23**, 1065). Schmilzt (in zugeschmolzenem Capillarröhrchen) bei 146,5° (S., P.). Sublimiert weit unter seinem Schmelzpunkt in farblosen Nadeln (Sérullas, *A. ch.* [2] **27**, 191; Seubert, Pollard, *B.* **23**, 1065). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (Herzog, *Ar.* **111**, 130). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Sérullas; Herzog). Bildungswärme: Berthelot, *J.* **1871**, 79; **1874**, 114. — Jodcyan wird von Jodwasserstoff in wäßr. Lösung schon in der Kälte quantitativ in Jod und Cyanwasserstoff zerlegt; bei Gegenwart von überschüssiger Blausäure erfolgt unter Gleichgewichtseinstellung teilweise Rückbildung von Jodcyan und Jodwasserstoff (E. v. Meyer, *J. pr.* [2] **36**, 298; Chattaway, Wadmore, *Soc.* **81**, 197). Beim Erwärmen von Jodcyan mit überschüssiger starker Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 20—30° entstehen Cyanwasserstoff und Chlorjod bezw. Bromjod (Ch., W., *Soc.* **81**, 198). Wäßr. Schwefelwasserstoff gibt mit überschüssigem Jodcyan Cyanwasserstoff, Schwefel und Jod; überschüssiger Schwefelwasserstoff wirkt unter Bildung von Cyanwasserstoff, Schwefel und Jodwasserstoff (E. v. M., *J. pr.* [2] **36**, 299; Ch., W., *Soc.* **81**, 198). Bei der Einw. von wäßr. schwefliger Säure auf überschüssiges Jodcyan erfolgt quantitative Umsetzung unter Bildung von Cyanwasserstoff, Jod und Schwefelsäure; bei der Einw. von überschüssiger schwefliger Säure entstehen Cyanwasserstoff, Jodwasserstoff und Schwefelsäure (Strecker, *A.* **148**, 95; E. v. Meyer, *J. pr.* [2] **36**, 298; Ch., W., *Soc.* **81**, 198). Konzentrierte Schwefelsäure

macht in der Kälte Jod aus Jodcyan frei (GOSSIN, *Bl.* [2] **43**, 98). Verhalten von Jodcyan gegen Natriumthiosulfat: MEINEKE, *Z. a. Ch.* **2**, 157. Bei der Einw. von Natriumarsenit in wäßr.-natronalkalischer Lösung entstehen Natriumcyanid, Natriumjodid und Natriumarseniat (GUTMANN, *B.* **42**, 3624). Jodcyan gibt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° jodwasserstoffsaures Guanidin (BANNOW, *B.* **4**, 162); daneben entsteht, wenn die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, etwas Cyanamid (SCHENCK, *Ar.* **247**, 492). Jodcyan löst sich in Kalilauge unter Bildung von Kaliumcyanid, Kaliumjodid und Kaliumjodat (WÖHLER, *Berzelius' Jahresber.* **2**, 75; HERZOG, *Ar.* **111**, 131; CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 199). Mit Kaliumsulfid in wäßr. Lösung entstehen Kaliumrhodanid und Kaliumjodid (GUTMANN, *B.* **42**, 3625). Zink scheidet aus der ätherischen Lösung von Jodcyan sofort Zinkcyanid und dann Zinkjodid ab (CALMELS, *C. r.* **99**, 240). Die wäßrigen oder alkoholischen Lösungen von Jodcyan werden durch Silbernitratlösung nicht gefällt (SÉRULLAS, *Berzelius' Jahresber.* **5**, 66). Jodcyan bildet mit Methylamin in 10°/₀iger alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° symm. Dimethyl-guanidin, mit Äthylendiamin und Propylendiamin Äthylenguanidin $HN:C<\begin{matrix}NH\cdot CH_2\\ \vdots\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3557) bezw. Propylenguanidin $HN:C<\begin{matrix}NH\cdot CH\cdot CH_3\\ \vdots\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3557) (SCHENCK, *Ar.* **247**, 493). Setzt sich mit einer ätherischen Lösung von Zinkdiäthyl zu Äthyljodid und Zinkcyanid um (CALMELS, *Bl.* [2] **43**, 82). Mit Aluminiumtriäthyl $Al(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung entstehen Aluminiumjodid und Äthylcyanid (CALMELS, *C. r.* **99**, 240).

Jodcyan ist sehr giftig (vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 858).

Jodcyan verstärkt die oxydierende Wirkung von Kupferoxydlösungen sehr bedeutend (SCHAER, *A.* **323**, 51). — Jodcyan kann als ein empfindlicher Indicator für Säuren benutzt werden; man mischt 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit mit 1 ccm $^1/_{100}$ n.-Kaliumjodidlösung, 1 ccm klarer 0,1°/₀ige Stärkelösung und 1 ccm $^1/_{100}$ n.-Jodcyanlösung; bei Abwesenheit von Säure bleibt das Gemisch farblos, während es bei Gegenwart einer sehr geringen Menge Säure gebläut wird (KASTLE, CLARK, *Am.* **30**, 87).

Quantitative Bestimmung von Jodcyan mit Natriumthiosulfat: MEINEKE, *Z. a. Ch.* **2**, 157, 168.

Additionelle Verbindungen des Jodcyans. $KI + 4CNI + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von Jod in konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung (LANGLOIS, *A. ch.* [3] **60**, 220; MATHEWSON, WELLS, *Am.* **30**, 430). — Farblose prismatische Nadeln (L.). F: 90° (L.). Ist sehr unbeständig, spaltet beim Stehen an der Luft Jodcyan ab (M., W.). Gibt an Wasser Kaliumjodid, an Äther Jodcyan ab (L.). Beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft bilden sich dickere Krystalle, welche bei 95° Jodcyan entwickeln und dann bei 120—130° schmelzen (L.). — $CsI + 2CNI$. *B.* Beim Auflösen von Jod in Cäsiumcyanidlösungen oder besser beim Auflösen von Jodcyan und Cäsiumjodid in warmem Wasser (MATHEWSON, WELLS, *Am.* **30**, 431). — Zimtbraune Tafeln; wenig löslich in Wasser.

Diamid der Kohlensäure, Harnstoff.

Kohlensäurediamid, Carbamid, Harnstoff $CH_4ON_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH_2$.

Geschichtliches.

Der Harnstoff wurde 1773 von ROUELLE als eigentümlicher Bestandteil des Harns erkannt, näher charakterisiert 1799 von FOURCROY und VAUQUELIN (*A. ch.* [1] **32**, 86), analysiert 1818 von PROUT (*A. ch.* [2] **10**, 373). Im Jahre 1828 wurde er von WÖHLER (*Ann. d. Physik* **12**, 253) als erste Verbindung natürlicher Herkunft künstlich dargestellt. Zur Geschichte des Harnstoffs vgl. CHATTAWAY, *Chem. N.* **99**, 121.

Vorkommen und Bildung.

Harnstoff bildet das hauptsächliche stickstoffhaltige Endprodukt des Stoffwechsels bei den Säugetieren und, soweit bekannt, auch bei den Fischen und Amphibien, während er bei Vögeln und Reptilien zwar ebenfalls konstant vorkommt, aber gegen die Harnsäure sehr zurücktritt; vgl. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. III, 1 [Jena 1910], S. 563. Eine Zusammenstellung von Messungen des von Menschen und Hunden täglich ausgeschiedenen Harnstoffs findet man daselbst S. 545 ff. Menschenharn enthält 1,5—3°/₀ Harnstoff (ERBEN, *H.* **38**, 549; LIPPICH, *H.* **48**, 160, 179; **52**, 219). Durchschnittliche Absonderung im Harn des Menschen in 24 Stunden, bezogen auf 1 kg Körpergewicht: 0,51 g (PLATT, *C.* **1897** II, 75; *Am. Soc.* **19**, 383). Die in 24 Stunden vom Menschen im Harn ausgeschiedene Menge Harnstoff beträgt 25—35 g; sie ist stark von der Eiweißzufuhr abhängig (vgl. HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Wiesbaden 1914],

S. 642, 727). Beziehungen zwischen Ernährung und Harnstoffbildung beim Menschen: LABBÉ, MORCHOISNE, *C. r.* **138**, 1365, 1636; **139**, 941. — Harnstoff tritt auch im Blute des Menschen und der Säugetiere sowie im Chylus und in der Lymphe verschiedener Säugetiere auf (WURTZ, *C. r.* **49**, 52; *A.* **113**, 376; POISSEUILLE, GOBLEY, *C. r.* **49**, 164; *J.* **1859**, 612). Harnstoffgehalt vom Gänseblut, Schweineblut, Menschenblut: SCHÖNDORFF, *C.* **1899** I, 892; vgl. SCH., *C.* **1893** II, 223; **1896** I, 1004; GOTTLIEB, *A. Pth.* **42**, 244. Harnstoffgehalt im Kaninchenblut, Hundeblut, Hühnerblut: GRÉHANT; GR., QUINQUAUD; MEISSNER, zitiert von BACKMAN, *Skandinav. Archiv f. Physiologie* **20**, 9. Vorkommen im menschlichen und tierischen Fruchtwasser: GUSSEROW, *Archiv d. Gynäkologie* **3**, 244; PROCHOWNICK, *Archiv d. Gynäkologie* **11**, 305, 313, 561; SCHÖNDORFF, *C.* **1899** I, 892; vgl. auch: WÖHLER, *A.* **58**, 98; FEHLING, *Archiv d. Gynäkologie* **14**, 224. In der Ochsengalle (POPP, *A.* **156**, 88). Im Schweiße (ARGUTINSKY, *Pflügers Archiv f. Physiologie* **46**, 600; *C.* **1890** I, 599; CRAMER, *C.* **1890** I, 869; vgl. SCHOTTIN, *J.* **1851**, 597; **1852**, 704). Im Speichel Nierenkranker (FLEISCHER, zitiert in OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. III, 1 [Jena 1910], S. 39). In der Frauenmilch (SCHÖNDORFF, *C.* **1899** I, 892). In der Milch von Kühen und Eselinnen (BOUCHARDAT, QUEVENNE, zitiert in OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. III, 1 [Jena 1910], S. 392; LEFORT, *C. r.* **62**, 190; *J.* **1866**, 747; vgl. VOGEL, *J.* **1867**, 932). Im Colostrum von Kühen (WINTERSTEIN, STRICKLER, *H.* **47**, 78). Im wäßr. Extrakte des Gehirns (GULEWITSCH, *H.* **27**, 81). Im Humor aqueus und Humor vitreus des Auges (MILLON, *C. r.* **26**, 121; *A.* **66**, 128; PAUTZ, *Z. B.* **31**, 218, 222). Im normalen Säugetiermuskel (SCHÖNDORFF, *C.* **1899** I, 891). Harnstoff findet sich in sämtlichen Organen der Knorpelfische (BAGLIONI, *C.* **1905** II, 1111; **1906** II, 1682; vgl. STÄDELER, *J.* **1858**, 550; **1859**, 611; *J. pr.* [1] **73**, 51; **76**, 58), besonders im Blute (v. SCHRÖDER, *H.* **14**, 587) und in der Galle (HAMMARSTEN, *H.* **24**, 323) des Haifischs. Gehalt verschiedener Organe und Gefäße mancher Säugetiere an Harnstoff: PICARD, *C. r.* **87**, 533, 993; *J.* **1878**, 994, 995; SCHÖNDORFF, *C.* **1899** I, 891; GOTTLIEB, *A. Pth.* **42**, 244.

Weitere Literatur über physiologisches Vorkommen und Entstehung des Harnstoffs im tierischen Organismus s.: MAGNUS-LEVY, Physiologie des Stoffwechsels [Berlin 1906], S. 106ff. (in von NOORDENS Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels). Siehe ferner: HAMMARSTEN, Lehrbuch der Physiologischen Chemie [Wiesbaden 1914], S. 643 ff., sowie ABDERHALDEN, Lehrbuch der Physiologischen Chemie, Bd. I [Berlin u. Wien 1914], S. 574 ff.

Harnstoff findet sich auch in einigen höheren Pilzen, z. B. Tricholoma Georgii Fr. und Psolliota campestris L. (GORIS, MASCRÉ, *C. r.* **147**, 1488; *C.* **1909** I, 1250); ferner in Lycoperdon Bovista (GAZE, *Ar.* **243**, 78; BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **24**, 218; **26**, 1109).

Harnstoff wird beim Durchbluten der ausgeschnittenen Leber aus kohlensaurem bezw. carbamidsaurem Ammonium erzeugt (v. SCHRÖDER, *A. Pth.* **15**, 385; **19**, 374; *B.* **15**, 2388; **19** Ref., 314; SALOMON, *Virchows Archiv für pathol. Anatomie und Physiol.* **97**, 163); desgleichen aus Glycin, Leucin oder Asparaginsäure (SALASKIN, *H.* **25**, 136, 140, 144). — Vermehrte Harnstoffausscheidung tritt ein nach Fütterung bezw. Injektion von Ammoniumcarbonat (HALLERVORDEN, *A. Pth.* **10**, 125; *J.* **1879**, 982; FEDER, VOIT, *Z. B.* **16**, 184, 190; *J.* **1880**, 1112), Ammoniumchlorid oder -acetat (v. KNIERIEM, *Z. B.* **10**, 269, 273; SALKOWSKI, *H.* **1**, 18, 375; FEDER, VOIT), Glycin, Leucin (SCHULTZEN, NENCKI, *Z. B.* **8**, 132, 133; *B.* **2**, 569, 570; vgl. SALKOWSKI, *H.* **4**, 57, 103), Alanin (SAL., *H.* **4**, 125), Asparaginsäure, Asparagin (v. K., *Z. B.* **10**, 281, 288).

Harnstoff entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Ammoniak und Kohlendioxyd durch ein kaum zum Glühen erhitztes Rohr (MIXTER, *Am.* **4**, 35; *B.* **15**, 1763). Beim Erhitzen von carbamidsaurem Ammonium im geschlossenen Rohr auf 130—140° in geringer Menge (BASAROW, *J. pr.* [2] **1**, 285; *Bl.* [2] **10**, 250); man erhitzt die zu $^2/_3$ mit Ammoniumsesquicarbonat angefüllten Röhren etwa 6 Stunden lang auf 130°, öffnet, damit das entstandene Gas entweicht, schmilzt zu und wiederholt das Verfahren mehrmals (BOURGEOIS, *Bl.* [3] **7**, 48 Anm.; **17**, 475). Harnstoff bildet sich auch bei der Elektrolyse einer kalt gehaltenen, wäßr. Lösung des carbamidsauren Ammoniums mit Wechselstrom (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **22**, 481) oder mit Gleichstrom bei Einschaltung einer Schicht Platinmohr zwischen den Elektroden (DR., *J.* **1886**, 279). Bei der Elektrolyse von konz. wäßr. Ammoniak mit Elektroden aus Gaskohle, neben anderen Produkten (MILLOT, *C. r.* **101**, 432; **103**, 153; *Bl.* [2] **46**, 243). Aus monothiocarbamidsaurem Ammonium $H_2N\cdot CO\cdot S\cdot NH_4$ durch Schütteln mit Bleicarbonat und Wasser (BERTHELOT, *Bl.* [2] **9**, 7; *A.* **148**, 267) oder durch mehrstündiges Erhitzen für sich auf 130—140° im Einschlußrohr (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] **7**, 476) oder, am besten, durch Behandeln mit Quecksilberoxyd (FLEISCHER, *B.* **9**, 437). Daher entsteht Harnstoff auch bei der Zersetzung der durch Einleiten von Kohlenoxysulfid (Syst. No. 211) in konz. wäßr. Ammoniak bei 0° erhaltenen Lösung (neben Ammoniumcarbonat und Ammoniumsulfid) (E. SCHMIDT, *B.* **10**, 192). Bei der Einw. von Phosgen auf Ammoniak,

neben anderen Verbindungen (REGNAULT, *A. ch.* [2] **69**, 180; NATANSON, *A.* **98**, 288; BOUCHARDAT, *C. r.* **69**, 961; *A.* **154**, 354; HANTZSCH, STUER, *B.* **38**, 1042; STUER, *B.* **38**, 2326). Aus Estern der Kohlensäure durch Einw. von Ammoniak, z. B. beim Erhitzen von Kohlensäurediäthylester mit Ammoniak auf 180° im Einschlußrohr (NATANSON, *A.* **98**, 287). — Aus Kohlenoxyd entsteht Harnstoff durch Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung auf 105° (JOUVE, *C. r.* **128**, 114). Durch Reaktion von Kohlenoxyd mit Ammoniak an einer glühenden Platinspirale oder unter der Einw. elektrischer Entladungen, neben mehreren anderen Produkten (JACKSON, NORTHALL-LAURIE, *Soc.* **87**, 433). — Trocknes Ammoniumcyanat verwandelt sich bei 45° in 7 Stunden zu 3,5% in Harnstoff, völlig und rasch oberhalb 80° (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 31). Beim Eindampfen oder Verdunsten der wäßr. Lösung des Ammoniumcyanats entsteht ebenfalls Harnstoff (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 394; vgl. WÖ., *Ann. d. Physik* **3**, 177; **12**, 253; WA., WOOD, *Soc.* **77**, 21). Gleichgewicht und Geschwindigkeit dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen: WA., HAMBLY, *Soc.* **67**, 746; FAWSITT, *Ph. Ch.* **41**, 625; WA., *Ph. Ch.* **42**, 207; PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **93**, 1051; Wärmetönung: WA., H., *Soc.* **67**, 767; WA., KAY, *Soc.* **71**, 507; WA., WOOD, *Soc.* **77**, 26; Einfluß von Alkohol auf die Reaktion: WA., KAY, *Soc.* **71**, 489. Harnstoff entsteht auch aus Bleicyanat durch Kochen mit Wasser (CUMMING, *Soc.* **83**, 1391). Beim Behandeln von wäßr. Kaliumcyanidlösung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, neben vielen anderen Produkten (BAUDRIMONT, *J.* **1880**, 393; vgl. VOLHARD, *A.* **259**, 377). Aus Cyanamid unter Wasseraufnahme; so fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure Harnstoffnitrat aus (CANNIZZARO, CLOËZ, *C. r.* **32**, 63 Anm.; *A.* **78**, 230 Anm.). Auch durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 1 Vol. Wasser) oder mit konz. Phosphorsäure geht Cyanamid leicht in Harnstoff über (BAUMANN, *B.* **6**, 1373). Harnstoff entsteht auch beim Erwärmen von Dicyandiamidin mit Barytwasser (BAUMANN, *B.* **7**, 1772). — Beim Erwärmen von Formamidoxim mit der gleichen Menge Wasser, neben vielen anderen Stoffen (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* **166**, 304). Durch Erwärmen der wäßr. Lösung von Methylnitrolsäure (WIELAND, *B.* **42**, 808). Beim Behandeln von ammoniakalischem Knallkupfer mit Schwefelwasserstoff, neben Ammoniumrhodanid (GLADSTONE, *A.* **66**, 2). — Beim Erhitzen von Äthyl- oder Methyl-isoharnstoff mit Salzsäure (MC KEE, *Am.* **26**, 246, 258). Thioharnstoff wird durch Permanganat in neutraler Lösung zu Harnstoff oxydiert (MALY, *M.* **11**, 278). Guanidin zerfällt beim Kochen mit Barytlösung in Ammoniak und Harnstoff (BAUMANN, *B.* **6**, 1376; FLEMMING, *Ch. Z.* **24**, 56); desgleichen unter dem Einfluß von Fäulnisbakterien (ACKERMANN, *H.* **60**, 491). — Harnstoff entsteht auch beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd (WILLIAMSON, *Grh.* **1**, 404). Er bildet sich neben vielen anderen Produkten beim Einleiten von Dicyan in wäßr. Ammoniak oder in Wasser allein (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **3**, 177; **15**, 627). — Harnstoff entsteht neben vielen anderen Produkten beim Leiten eines Ammoniak und Benzol oder Acetylen enthaltenden Luftstromes über hellrot glühenden Platindraht (HERROUN, *Soc.* **39**, 471; *J.* **1881**, 334).

Harnstoff bildet sich bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen durch Permanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat; so bei der Oxydation von Methylalkohol, Äthylenglykol, Aceton, Formamid, Blausäure, Oxamidsäure, Rhodanwasserstoff, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Glycin, Leucin, Asparaginsäure, Asparagin, Pyrogallol (HOFMEISTER, *C.* **1896** II, 389; EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 489); ferner von Isopropylalkohol, Formaldoxim, Acetaldoxim, Propionaldoxim, Acetoxim, Cyanameisensäureäthylester, Cyanessigsäure, Glycerinsäure, β-Oxy-propionsäure, Tartronsäure, Isonitrosoessigsäure, Brenztraubensäure, α-Imino-propionsäure, α-Isonitroso-propionsäure, Mesoxalsäure, Isopropylamin, Alanin, β-Amino-propionsäure (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 489). Bei der Oxydation von Lactamid oder Succinamid mit Kaliumpermanganat in siedender verdünnter Schwefelsäure (JOLLES, *J. pr.* [2] **63**, 516). — Harnstoff entsteht durch gemäßigte Einw. von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat auf Ureide und Diureide, z. B. auf Alloxan, Alloxantin, Allantoin, Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, Guanin (JOLLES, *B.* **33**, 1246; *J. pr.* [2] **62**, 65), auf Kaffein, Trimethylharnsäure, Theophyllin, Heteroxanthin (J., *B.* **33**, 2120; *J. pr.* [2] **62**, 65), auf Hippursäure (J., *B.* **33**, 2835; **34**, 3786; vgl. jedoch FALTA, *B.* **34**, 2675; **35**, 294), auf Asparagin (J., *B.* **34**, 388, 3786; vgl. jedoch F., *B.* **34**, 2677; **35**, 294). Harnstoff bildet sich quantitativ bei Oxydation der Harnsäure mit Chromsäure (TOCHER, *C.* **1902** II, 827). Harnstoff entsteht neben anderen Abbauprodukten bei der Oxydation der Harnsäure mit Bleisuperoxyd oder sehr verdünnter Salpetersäure (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 244, 253). Nach JOLLES (*H.* **29**, 231; *M.* **21**, 330; *B.* **33**, 1246; *H.* **34**, 31; *B.* **34**, 3786) sowie nach MAKOWKA (*Ch. Z.* **25**, 1160) und nach RICHTER (*J. pr.* [2] **67**, 274) entsteht Harnstoff quantitativ, wenn Harnsäure in viel verdünnter Schwefelsäure mit Permanganatlösung in kleinen Anteilen so lange versetzt wird, bis deren Farbe beim Kochen nicht mehr verschwindet; jedoch konnten FALTA (*B.* **34**, 2678; **35**, 294) und PANZER (*C.* **1903** II, 423) auf diesem Wege überhaupt keinen Harnstoff erhalten. Harnstoff entsteht auch bei der trocknen Destillation der Harnsäure (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **15**, 626; vgl. WÖ., LIEBIG, *A.* **26**, 243). — Harnstoff entsteht durch hydrolytische Spaltung von Ureiden

und Guanididen. Z. B. zerfällt Oxalursäure bei längerem Kochen mit Wasser in Harnstoff und Oxalsäure (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 289). Beim Kochen von Kreatin mit Barytwasser entsteht neben anderen Produkten Harnstoff (LIEBIG, *A.* **62**, 316). Harnstoff entsteht auch durch Spaltung des Arginins mit heißem Barytwasser (E. SCHULZE, LIKIERNIK, *B.* **24**, 2701) oder mit Arginase (KOSSEL, DAKIN, *H.* **41**, 324). — Durch Oxydation des Thymins mit Bariumpermanganat (STEUDEL, *H.* **32**, 242). Neben Guanidin, bei der Oxydation von Thymus-Nucleinsäure mit Calciumpermanganat (KUTSCHER, SEEMANN, *B.* **36**, 3025). Harnstoff entsteht möglicherweise auch bei der Oxydation von Eiweißkörpern mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (JOLLES, *B.* **34**, 1447; *H.* **32**, 369; **34**, 28; **38**, 396; LANZER, *C.* **1903 I**, 1422; vgl. dagegen: SCHULZ, *H.* **33**, 363; ABDERHALDEN, *H.* **37**, 506; **39**, 210; PANZER, *C.* **1903 II**, 423). Zur Bildung von Harnstoff aus Proteinen und Permanganat vgl. auch: BÉCHAMP, *A. ch.* [3] **48**, 352; *A.* **100**, 250; *A. ch.* [3] **57**, 291; *J.* **1859**, 181; *C. r.* **70**, 866; *J.* **1870**, 785, 900; *C. r.* **73**, 1323; *J.* **1871**, 842; RITTER, *Bl.* [2] **16**, 32; *J.* **1871**, 842; vgl. dagegen: STÄDELER, *J. pr.* [1] **72**, 252; LÖW, *J. pr.* [2] **2**, 291; TAPPEINER, *J. pr.* [2] **4**, 410. Harnstoff bildet sich bei der Oxydation von Eiereiweiß in schwach ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumpersulfat (HUGOUNENQ, *C. r.* **132**, 1241; *C.* **1901 II**, 197).

Darstellung.

Man versetzt Kaliumcyanat in wäßr. Lösung mit der äquivalenten Menge Ammoniumsulfat, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit 96%igem Alkohol aus (LIEBIG, *A.* **38**, 110; vgl. DUPRÉ, D. R. P. 75819; *Frdl.* **4**, 30). Statt von reinem Kaliumcyanat auszugehen, kann man direkt Präparate benutzen, die durch Oxydation von Kaliumcyanid entstehen, z. B. die Schmelze von Kaliumcyanid mit Bleioxyd (LIEBIG, *A.* **41**, 289), eine unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat oxydierte Kaliumcyanidlösung (VOLHARD, *A.* **259**, 377; vgl. ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1806) oder das durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumdichromat entstehende Reaktionsprodukt (ERDMANN, *B.* **26**, 2443); oder man versetzt eine Lösung von 5 g Kaliumcyanid nach und nach mit einer verdünnten Lösung von 5,72 g Natriumhypochlorit, läßt $^1/_2$ Stunde stehen und dampft dann mit 10 g Ammoniumsulfat ein (REYCHLER, *Bl.* [3] **9**, 428). Nach WILLIAMS (*Soc.* **21**, 63; *J.* **1868**, 686) digeriert man Bleicyanat bei mäßiger Wärme mit Ammoniumsulfat und Wasser und dampft die filtrierte Lösung ein. — Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge entsteht glatt Diphenylcarbonat; man leitet einen raschen Strom von trocknem Ammoniak in das auf 100° erhitzte Diphenylcarbonat ein und gießt die erhaltene Schmelze in heißes Wasser; nach dem Erkalten hebt man die wäßr. Lösung vom Phenol ab und verdunstet sie; der auskrystallisierte Harnstoff wird mit Alkohol gewaschen (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1287). — Zur raschen Darstellung kleiner Mengen Harnstoff sättigt man in der Kälte konz. wäßr. Ammoniak mit Kohlenoxysulfid und schüttelt die Lösung mit einer wäßr. Suspension von Bleiweiß; das Filtrat hinterläßt beim Verdunsten Harnstoff (SCHMIDT, *B.* **10**, 193).

Isolierung aus Harn. 200—300 ccm Hundeharn oder doppelt soviel Menschenharn werden mit Barytmischung (1 Vol. gesättigte Bariumnitratlösung, 2 Vol. Barytwasser) so lange gefällt, bis eine abfiltrierte Probe mit Barytmischung keinen Niederschlag mehr gibt; der Niederschlag wird abfiltriert, einmal nachgewaschen, die vereinigten Filtrate, zuletzt auf dem Wasserbade, zum Sirup eingedampft, mit 150 ccm Alkohol gefällt, nach $^1/_2$ Stunde filtriert; das Filtrat wird auf dem Wasserbade möglichst stark eingeengt und nach dem Erkalten mit etwas mehr als dem doppelten Volum Salpetersäure durchgerührt. Das Harnstoffnitrat wird am nächsten Tage abfiltriert, mit wenig kalter Salpetersäure gewaschen, auf Ton getrocknet, mit Wasser übergossen und unter Erwärmen mit Bariumcarbonat neutralisiert. Die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Tierkohle entfärbt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen und das Extrakt eingedampft, aus dem der Harnstoff auskrystallisiert (SALKOWSKI, Praktikum der physiologischen und pathologischen Chemie [Berlin 1900], S. 161).

Physikalische Eigenschaften (auch Allgemeines über Salzbildung).

Harnstoff krystallisiert aus Wasser oder Alkohol leicht in langen dünnen Prismen. Tetragonalskalenoedrisch (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 246; vgl. WERTHER, *J. pr.* [1] **35**, 51; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 539). Farb- und geruchlos; besitzt einen kühlenden, dem Kalisalpeter ähnlichen Geschmack (PROUT, *A. ch.* [2] **10**, 372). — F: 132° (LJUBAWIN, *B.* **3**, 305; *A. Spl.* **8**, 87; *Bl.* [2] **14**, 332), 132,3—132,65° (REISSERT, *B.* **23**, 2244), 132,7° (korr.) (SPEYERS, *Am. Soc.* **18**, 150). Erstarrungspunkt: 132,20° (REI.). Sublimiert im Vakuum des Kathodenlichts fast unzersetzt (BOURGEOIS, *Bl.* [3] **7**, 45; KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2242). — D: 1,30 (BOEDEKER, *J.* **1860**, 17), 1,323 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562), 1,335 (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 247); D^{-188}: 1,3617 (DEWAR, *Chem. N.* **91**, 218). Tabellen für das spezifische Gewicht von Harnstoff-

Lösungen: SCHMIDT, *Fr.* **1**, 242. Dichte der gesättigten Lösungen in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, *American Journal of Science* [4] **14**, 298, 299; *J.* **1902**, 36. — 1 g Wasser löst 0,779 g Harnstoff bei 5,5°, 1,000 g bei 17,1° und 1,094 g bei 20,92° (KRUMMACHER, *Z. B.* **46**, 319). Siedendes Wasser löst Harnstoff in jedem Verhältnis; verdünnter Alkohol (D: 0,816) nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa $^1/_5$ des Gewichtes, bei Siedehitze mehr als sein Gewicht Harnstoff auf (PROUT, *A. ch.* [2] **10**, 372). Beim Vermischen von Harnstoff mit gewissen krystallwasserreichen Salzen verflüssigt sich das Gemenge (PELOUZE, *A. ch.* [3] **6**, 68; *A.* **44**, 105). 1 Mol.-Gew. Harnstoff braucht zur Lösung bei 20°: 8,7 Mol.-Gew. Methylalkohol, 24,5 Mol.-Gew. Äthylalkohol, 39,2 Mol.-Gew. Propylalkohol; bei 40°: 5,1 Mol.-Gew. Methylalkohol, 14,3 Mol.-Gew. Äthylalkohol, 20 Mol.-Gew. Propylalkohol (TIMOFEJEW, *C. r.* **112**, 1224). 100 Tle. Methylalkohol lösen bei 19,5° 21,8 Tle. Harnstoff, 100 Tle. Äthylalkohol 5,06 Tle. (LOBRY DE BRUYN, *Ph. Ch.* **10**, 784). Löslichkeit in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol: SPEYERS, *American Journal of Science* [4] **14**, 294, 295; *J.* **1902**, 36. Sehr wenig löslich in Äther (PR.). Unlöslich in Chloroform (v. SCHRÖDER, *A. Pth.* **15**, 372; *Fr.* **22**, 138). Löslichkeit in verflüssigtem Ammoniak und Schwefeldioxyd: CENTNERSZWER, Ж. **35**, 783, 912; *Ph. Ch.* **46**, 464, 482. Kryoskopisches Verhalten und Assoziation in wäßr. Lösungen: JONES, GETMAN, *Am.* **32**, 317; *Ph. Ch.* **49**, 453. Dampfdruck und osmotischer Druck der konz. Lösungen in Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser: SPEYERS, *American Journal of Science* [4] **13**, 213; **14**, 293; *J.* **1902**, 36, 52. Lösungsgleichgewichte zwischen Harnstoff und Phenol und m-, p- und o-Nitro-phenol: KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 138, 141, 142, 143. Lösungsgleichgewichte zwischen Harnstoff und p-Kresol bezw. m- und o-Kresol: KREMANN, *M.* **28**, 1127, 1131, 1132. Molekularrefraktion wäßr. Harnstofflösungen: ZOPPELLARI, *G.* **35** I, 355. Dampfdichte und Oberflächenspannungen von wäßr. Lösungen zwischen 35° und 93°: ZEMPLÉN, *Ann. d. Physik* [4] **20**, 793. Oberflächenspannung der $^1/_4$-normalen wäßr. Harnstofflösung bei 15°: I. TRAUBE, *B.* **42**, 2186. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 336; **9**, 129. Viscosität der wäßr. Lösung: FAWSITT, *C.* **1904** I, 873; *Ph. Ch.* **48**, 585; vgl. RUDORF, *Z. El. Ch.* **10**, 473. Diffusionskoeffizienten wäßr. Lösungen bei 14,8°: HEIMBRODT, *Ann. d. Physik* [4] **13**, 1033, 1034, 1040. Wärmetönung beim Lösen von Harnstoff in Wasser: THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. I [Leipzig 1882], S. 407; RUBNER, *Z. B.* **20**, 418; BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **20**, 16; SPEYERS, *Am. Soc.* **18**, 150; KRUMMACHER, *Z. B.* **46**, 316; **51**, 318. Wärmetönung beim Lösen in Alkoholen: TIMOFEJEW, *C. r.* **112**, 1224; SPEYERS, *Am. Soc.* **18**, 153. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 151,5 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *Bl.* [3] **3**, 329; *A. ch.* [6] **20**, 15), 152,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 387); bei konstantem Volum: 151,8 Cal. (B., P.), 152,5 Cal. (ST., L.).

Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 709. Leitfähigkeit in Gegenwart von Säuren und Alkalien: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 576. Leitfähigkeit in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 299. Elektrolytische Dissoziationskonstante **k** bei 25°: $1{,}5 \times 10^{-14}$ (WALKER, WOOD, *Soc.* **83**, 490; vgl. v. ZAWIDZKI, *B.* **37**, 2295). — Die wäßr. Lösung des Harnstoffs reagiert neutral (PROUT, *A. ch.* [2] **10**, 372). Harnstoff vereinigt sich mit starken Säuren zu salzartigen Verbindungen (vgl.: FOURCROY, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **32**, 107; PELOUZE, *A. ch.* [3] **6**, 67; *A.* **44**, 104), die schon durch Wasser weitgehend gespalten werden (WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 335, 336; WA., ASTON, *Soc.* **67**, 581, 582; WA., WOOD, *Soc.* **83**, 486; WOOD, *Soc.* **83**, 576; v. ZAWIDZKI, *B.* **37**, 2293). Auffassung der Säureverbindungen des Harnstoffs als Oxoniumsalze: WERNER, *A.* **322**, 304. Relative basische Affinität des Harnstoffs: LAPWORTH, *Soc.* **93**, 2199. Geschwindigkeit der Absorption von Chlorwasserstoff durch Harnstoff: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 325, 328. Harnstoff wird in einer wäßr. Lösung, wenn diese zwei oder mehr Prozent Harnstoff enthält, durch eine salzsaure Lösung von Phosphorwolframsäure gefällt (CHASSEVANT, *Bl.* [3] **19**, 255; vgl. MÖRNER, SJÖQVIST, *Fr.* **30**, 389; GUMLICH, *H.* **17**, 12). Harnstoff kann in komplexen Basen und Salzen einen Bestandteil des komplexen Kations ausmachen (SELL, *J.* **1882**, 381; WERNER, *A.* **322**, 302; PFEIFFER, *B.* **36**, 1926). — Es sind auch einige Metallderivate des Harnstoffs bekannt, in welchen das Metall an Stickstoff gebunden sein dürfte (vgl. S. 55—56), z. B. $CO(NHK)_2$ (vgl. FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 99).

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Hitze und von anorganischen Agenzien:

Beim Erhitzen des Harnstoffs unter Atmosphärendruck über den Schmelzpunkt (132°) entstehen Ammoniak, Kohlendioxyd und Cyanursäure (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **15**, 622; *A. ch.* [2] **43**, 67), bei 150—170° Biuret (s. S. 70) (WIEDEMANN, *J. pr.* [1] **43**, 277; *Ann. d. Physik* **74**, 78; *A.* **68**, 325; HOFMANN, *B.* **4**, 262; SCHIFF, *A.* **299**, 236); beim allmählichen Erwärmen bis auf 200° entsteht etwas Cyanursäuretriureid (Syst. No. 3889) (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1010; vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **54**, 371; **57**, 114; **58**, 255). Über Verhalten beim Erhitzen mit Wasser s. S. 47. — Einw. von Ozon auf Harnstoff: GORUP-BESANEZ, *A.* **125**,

210. Neutrale Kaliumpermanganatlösung wirkt erst bei 100° langsam auf Harnstoff ein (Béchamp, *A. ch.* [3] **48**, 351; *A.* **100**, 250; vgl. Moor, *Z. B.* **44**, 131). Eine angesäuerte $^1/_{100}$-n-Permanganatlösung ist bei 100° ohne Wirkung auf Harnstoff (Tiemann, Preusse, *B.* **12**, 1915; vgl. Langbein, *J.* **1868**, 294; Falta, *B.* **34**, 2675). Bei der Oxydation von Harnstoff mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht hauptsächlich Kohlendioxyd und wenig Stickstoff (Oechsner de Coninck, *C. r.* **128**, 365). Chlorgas oxydiert in wäßr. Lösung Harnstoff zu Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff und Stickstoff (Fourcroy, Vauquelin, *A. ch.* [1] **32**, 120). Beim Überleiten von Chlor über geschmolzenen Harnstoff bei 150° entstehen Cyanursäure, Ammoniumchlorid, Chlorwasserstoff und Stickstoff (Wurtz, *C. r.* **24**, 436; *A.* **64**, 307) sowie Biuret (Huppert, Dogiel, *Z.* **1867**, 693; *J.* **1867**, 497; vgl. Schiff, *A.* **299**, 237). Beim Einleiten von Chlor in die mit Zinkoxyd versetzte wäßr. Lösung des Harnstoffs entsteht Dichlorharnstoff $CO(NHCl)_2$ (Chattaway, *Chem. N.* **98**, 166; *Am.* **41**, 88; *Soc.* **95**, 464). Brom wirkt glatt nach der Gleichung: $6CH_4ON_2 + 9Br = 2(CHON)_3$ [Cyanursäure] $+ 3NH_4Br + 6HBr + 3N$ (Smolka, *M.* **8**, 65). Überschüssiges Natriumhypochlorit oder -hypobromit oxydieren den Harnstoff zu Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasser (Davy, *Phil. Magaz.* [4] **7**, 385; *J. pr.* [1] **63**, 188; *J.* **1854**, 752; Knop, *Fr.* **9**, 226); außerdem entsteht Cyanursäure (Fenton, *Soc.* **33**, 300; *J.* **1878**, 352) und Salpetersäure (Luther, *H.* **13**, 500). Zur Oxydation des Harnstoffs durch Hypobromit vgl. besonders Dehn, *Fr.* **45**, 604; auf ihr beruht die Harnstoffbestimmung nach Knop und Hüfner (S. 53). Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf einen Überschuß von Harnstoff entstehen ameisensaures und cyansaures Natrium (Dehn, *Am. Soc.* **31**, 1232). Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf alkalische Harnstofflösung treten anfänglich Hydrazincarbonsäure bezw. Hydrazin als Reaktionsprodukte auf, welche durch anwesenden Benzaldehyd als Benzalverbindungen zur Abscheidung gebracht werden können (Schestakow, Ж. **35**, 858; **37**, 5; *C.* **1905** I, 1227; D. R. P. 164755; *C.* **1905** II, 1703). Harnstoff wird von höchst konz. Salpetersäure in Ammoniumnitrat, Stickoxydul und Kohlendioxyd übergeführt (Franchimont, *R.* **2**, 96; **3**, 219). 2 Mol.-Gew. Harnstoff geben mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. salpetriger Säure in der Kälte Ammoniumnitrit und Cyansäure (Wöhler, Liebig, *A.* **26**, 261); wird das Gemisch erwärmt, so bilden sich Ammoniumcarbonat, Stickstoff und Kohlendioxyd (Claus, *B.* **4**, 142). Bei Anwendung überschüssiger salpetriger Säure (aus Nitrit und der äquivalenten Menge Salpetersäure) entstehen nur Stickstoff und Kohlendioxyd (Claus). Über den Verlauf der Reaktion vgl. ferner: Millon, *C. r.* **26**, 119; *J.* **1847/48**, 991; Neubauer, *J.* **1853**, 702; Ludwig, Kromayer, *J.* **1859**, 613; Emmerling, *J.* **1886**, 547; Anwendung der Reaktion zur Zerstörung nitroser Gase: Millon, *A. ch.* [3] **8**, 234; *J. pr.* [1] **30**, 370. — 1 Mol.-Gew. Harnstoff liefert beim Erhitzen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf 130° Hydrazoformamid $[H_2N\cdot CO\cdot NH-]_2$ (Curtius, Heidenreich, *B.* **27**, 57; *J. pr.* [2] **52**, 468). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von 1 Tl. Harnstoff mit 2 Tln. Hydrazinsulfat (Pellizzari, Cuneo, *G.* **24** I, 500). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Harnstoff und Hydrazinhydrat entsteht hauptsächlich Semicarbazid (Syst. No. 209) (Cu., Hei., *B.* **27**, 56; *J. pr.* [2] **52**, 465). Einw. auf Phenylhydrazin s. S. 51. — Durch Thionylchlorid wird Harnstoff in Cyanamid (S. 74) übergeführt (Moureu, *Bl.* [3] **11**, 1069). Beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphortrichlorid entsteht u. a. Biuret (Weith. *B.* **10**, 1743). — Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf Harnstoff entstehen Cyanursäure (Syst. No. 3889), Cyansäure (S. 31), Cyanursäuretriureid (?) (Syst. No. 3889), Melanurensäure, Ammoniak und Kohlendioxyd (Weltzien, *A.* **107**, 219; vgl. Hantzsch, Bauer, *B.* **38**, 1010). Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid entsteht thiobiuretphosphorsaures Ammonium (Syst. No. 4720) (v. Hemmelmayr, *M.* **26**, 772; vgl. v. Kutschig, *M.* **9**, 406). — Bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen von Harnstoff mit Wasser auf 100° entsteht etwas Ammoniumcyanat (Walker, Hambly, *Soc.* **67**, 747, 751). Harnstoff geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung mit Silbernitrat völlig in Silbercyanat über (Wöhler, Liebig, *A.* **26**, 301). Bei 7—8-stündigem Erhitzen mit Wasser allein auf 99° entsteht glatt Ammoniumcarbonat (Fawsitt, *Ph. Ch.* **41**, 604; vgl. Berthelot, André, *C. r.* **103**, 1053; *A. ch.* [6] **11**, 320). Dieselbe Reaktion geht in 3—4 Stunden zu Ende, wenn man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 220—240° erhitzt (Bunsen, *A.* **65**, 375). Harnstoff entwickelt mit wäßr. Kalilauge in der Kälte kein Ammoniak, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er aber allmählich in Kohlendioxyd und Ammoniak (Dumas, *A. ch.* [2] **44**, 274; vgl. Fourcroy, Vauquelin, *A. ch.* [1] **32**, 127). Bei der Verseifung durch Säuren und verdünnte Alkalien erfolgt zunächst Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniumcyanat; dieses fällt dann der Verseifung zu Kohlendioxyd und Ammoniak anheim; eine direkte Verseifung des Harnstoffs erfolgt nur bei der Einw. konz. Alkalien (Fawsitt, *Ph. Ch.* **41**, 622). Beim Erhitzen von Harnstoff mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge auf 100° erfolgt Spaltung in Kaliumcyanat und Ammoniak (Haller, *C. r.* **102**, 975; *A. ch.* [6] **9**, 276; Emich, *M.* **10**, 331). Verdünnte kalte Mineralsäuren zerlegen den Harnstoff rascher als eine äquivalente Menge Natronlauge (Berthelot, André, *C. r.* **103**, 1053; *A. ch.* [6] **11**, 318). Über die Zersetzung durch kochende Schwefelsäure vgl. Falta, *B.* **34**, 2674. Hydrolyse durch Magnesia: Berth.,

A.; FOLIN, *H.* **32**, 516. Harnstoff wird durch halbstündige Behandlung mit der Schmelze des krystallisierten Magnesiumchlorides $MgCl_2 + 6H_2O$ bei 160° glatt in Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten (FOLIN, *H.* **32**, 505). — Beim Erwärmen mit Natrium (FENTON, *Soc.* **41**, 262; *J.* **1882**, 381) oder beim Glühen mit Calciumoxyd (EMICH, *M.* **10**, 324) wird Harnstoff in Cyanamid übergeführt.

Einwirkung von Alkoholen:

Beim Kochen von Harnstoff mit Amylalkohol bilden sich Allophansäureamylester und Carbamidsäureamylester; mit Äthylalkohol entsteht nur Urethan (HOFMANN, *B.* **4**, 267).

Einwirkung von Oxo-Verbindungen:

Bei der Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff in Gegenwart von Salzsäure entsteht nach LÜDY (*M.* **10**, 297), v. HEMMELMAYR (*M.* **12**, 94), THOMS (*C.* **1897** II, 145, 737) und LITTERSCHEID (*A.* **316**, 180) Methylenharnstoff $(C_2H_4ON_2)_x$, ein in Wasser schwer lösliches, amorphes Pulver, das durch verdünnte Mineralsäuren in Formaldehyd und Harnstoff gespalten wird. Nach GOLDSCHMIDT (*B.* **29**, 2438; *C.* **1897** II, 194, 736) entsteht aus Harnstoff und überschüssigem Formaldehyd in salzsaurer Lösung die amorphe, unlösliche Verbindung $C_5H_{10}O_3N_4$. Aus Harnstoff und Formaldehyd in neutraler Lösung erhielt GOLDSCHMIDT (*C.* **1897** II, 194, 737) neben Dimethylolharnstoff (s. S. 59) eine in Wasser unlösliche Verbindung $C_5H_{12}O_4N_4$. Harnstoff liefert mit Formaldehyd bei Gegenwart von Barytwasser Monomethylol- bezw. Dimethylol-harnstoff (s. S. 59) (EINHORN, HAMBURGER, *B.* **41**, 26; *A.* **361**, 131). Zur Einw. von Harnstoff auf Formaldehyd in Gegenwart von Kalilauge vgl. GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **21**, 460; D. R. P. 97164; *C.* **1898** II, 523; vgl. dagegen EINHORN, HAMBURGER, *B.* **41**, 24. — Aus Harnstoff und Acetaldehyd entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung Monoäthylidenharnstoff $C_3H_6ON_2$ (s. S. 60) (SCHIFF, *A.* **151**, 206). Aus Harnstoff und Chloral entstehen ohne Wasserabspaltung Chloralharnstoff (S. 59) und Dichloralharnstoff (S. 60) (JACOBSEN, *A.* **157**, 246, 247). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Aceton und Zinkchlorid auf 110—140° entstehen symm. Kollidin (Syst. No. 3054) und eine Base $C_{16}H_{19}N$ (?) (s. S. 59) (RIEHM, *A.* **238**, 21). Durch Kochen einer Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von Harnstoff in Aceton entsteht Triacetondiharnstoff $(CH_3)_2C[NH\cdot CO\cdot N:C(CH_3)_2]_2$ (WEINSCHENK, *B.* **34**, 2185). Aus Harnstoff und Önanthaldehyd entstehen Önanthylidendiharnstoff und Diönanthylidentriharnstoff (SCHIFF, *C. r.* **65**, 801; *A.* **151**, 186, 189). Reaktion zwischen Harnstoff und Acrolein: SCHIFF, *A.* **151**, 203; *B.* **15**, 1393; LEEDS, *B.* **15**, 1160; LÜDY, *M.* **10**, 300. Reaktion mit Benzaldehyd: SCHIFF, *C. r.* **65**, 802; *A.* **151**, 192; LÜDY, *M.* **10**, 302. Aus Benzylidenchlorid und Harnstoff entsteht bei 200° Benzylidenbiuret (Syst. No. 3888) (ABEL, *Am.* **13**, 115). — Bei der Einw. von Harnstoff auf Glyoxal entsteht Acetylendiurein $CO\langle{NH-CH-NH \atop NH-CH-NH}\rangle CO$ (Syst. No. 4132) (SCHIFF, *A.* **189**, 157; *G.* **7**, 351; BÖTTINGER, *B.* **10**, 1923; BILTZ, *B.* **40**, 4808; vgl. WIDMANN, *B.* **19**, 2477). Aus Harnstoff und Diacetyl in wäßr. Lösung entsteht entsprechend Dimethylacetylen-diurein (Syst. No. 4132) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 251). Harnstoff liefert bei der Einw. von Diacetylmonoxim in konz. alkoholischer Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ein Gemisch von Diacetyldioxim (Bd. I, S. 772) und Dimethylacetylen-diurein (BILTZ, *B.* **41**, 1882). Harnstoff reagiert mit Acetylaceton unter Bildung von 2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin ${N-CO-NH \atop CH_3\cdot C-CH=C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3565), 2.4-Diureido-pentan $CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$ (mit $HN-CO-NH$ an beiden C und $HN\cdot CO\cdot NH$) (Syst. No. 4132) und [2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidyl-(6)]-harnstoff ${N-CO-NH \atop CH_3\cdot C:CH\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$ (Syst. No. 3774), mit Methylacetylaceton unter Bildung von 2.4-Diureido-3-methyl-pentan (Syst. No. 4132) und Bis-[2-oxy-4.5.6-trimethyl-pyrimidyl-(6)]-harnstoff (Syst. No. 3774), mit Dimethylacetylaceton unter Bildung von 2.4-Diureido-3.3-dimethyl-pentan (Syst. No. 4132) (DE HAAN, *R.* **27**, 162). Harnstoff gibt beim Erhitzen mit Benzil Diphenylacetylendiurein (Syst. No. 4144); daneben entstehen Triphenylglyoxalin (Syst. No. 3492), Triphenyloxazol (Syst. No. 4204) und andere Produkte (ANGELI, *G.* **19**, 563; *B.* **24**, 606; ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 133; BILTZ, *B.* **40**, 4814). Reagiert beim Kochen mit Benzil und alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Diphenylhydantoin ${(C_6H_5)_2C-NH \atop CO-NH}\rangle CO$ (Syst. No. 3595) (BILTZ, RIMPEL, *B.* **41**, 1384). — Harnstoff gibt, mit Dimethylketol in Eisessig erhitzt, Dimethylglyoxalon ${CH_3\cdot C-NH \atop CH_3\cdot C-NH}\rangle CO$ (Syst. No. 3563) (BILTZ, *B.* **40**, 4801). Reagiert analog beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Butyroin, Isobutyroin und Isovaleroin (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1220). Gibt beim Erhitzen mit Benzoin (ANSCHÜTZ, GELDERMANN,

A. **261**, 135; vgl. ANSCH., SCHWICKERATH, *A.* **284**, 10, 22) oder mit Benzoinoxim (BILTZ, *B.* **41**, 1884) in Eisessiglösung Diphenylglyoxalon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C-NH \\ \| \\ C_6H_5\cdot C-NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3572). Aus Harnstoff, Glykose und Schwefelsäure entsteht bei 50° Glykoseureid (SCHOORL, *R.* **19**, 399; **22**, 35). Reaktion mit anderen Zuckerarten: SCHOORL, *R.* **22**, 68.

Einwirkung von Mono- und Dicarbonsäuren und ihren Derivaten:

Beim Erhitzen von Harnstoff mit Ameisensäure entsteht Formylharnstoff (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* **1868**, 300; *J.* **1868**, 687; *Bl.* [2] **10**, 458). Mit Acetylchlorid entsteht Acetylharnstoff (ZININ, *A.* **92**, 405; *A. ch.* [3] **44**, 59; MOLDENHAUER, *A.* **94**, 100). Harnstoff gibt, mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht, Acetylharnstoff (G., SCH., M.; VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 235); bei längerem Kochen entstehen nach G., SCH., M. Acetylharnstoff und wenig Cyanursäure; das Endprodukt der längeren Digestion in der Siedehitze ist nach HOFMANN (*B.* **14**, 2733) ein Gemisch von Acetamid und Diacetamid. — Bei einstündigem Erhitzen von Harnstoff mit Acrylsäure auf 210—220° bildet sich Dihydrouracil $CO<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ NH\cdot CO \end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3587) (E. FISCHER, ROEDER, *C.* **1901** I, 888; *B.* **34**, 3759). In analoger Weise reagiert Harnstoff mit Crotonsäure, Methacrylsäure und Zimtsäure (E. F., ROE.). — Beim Erhitzen von Harnstoff mit Benzoesäureanhydrid auf 140—150° entstehen Benzoylharnstoff (Syst. No. 920), Benzamid und Cyanursäure (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *J.* **1868**, 305; *J.* **1868**, 690; *Bl.* [2] **10**, 460). Benzoylharnstoff bildet sich auch aus 2 Mol.-Gew. Harnstoff und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 150—155° (ZININ, *A.* **92**, 404; *A. ch.* [3] **44**, 58). Einw. auf Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin: WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 269. — Harnstoff gibt beim Erhitzen mit Oxalester auf 125° Allophansäureäthylester und Oxamid (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **134**, 116; *J. pr.* [1] **94**, 57). Aus Harnstoff und Äthoxalylchlorid bildet sich Oxalursäureäthylester (S. 65) (HENRY, *C. r.* **73**, 196; *B.* **4**, 644). Beim Schmelzen mit Oxamäthan gibt Harnstoff Oxalursäureamid (S. 65) (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **9**, 143). Beim Erwärmen gleicher Teile Harnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid entsteht Barbitursäure (Syst. No. 3615) (GRIMAUX, *A. ch.* [5] **17**, 277; *Bl.* [2] **31**, 146; *B.* **12**, 378; vgl. CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **15**, 2844) sowie 2.4.6-Trichlor-pyrimidin (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3657). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Malonsäure und Essigsäureanhydrid entstehen Barbitursäure, Malonursäureamid und andere Produkte (WOOD, ANDERSON, *Soc.* **95**, 981). Harnstoff vereinigt sich glatt mit Natriummalonester in alkoholischer Lösung zu barbitursaurem Natrium (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 456). Bei der Einw. von Harnstoff auf Monoalkylmalonsäuren und Phosphoroxychlorid entstehen C-Monoalkylbarbitursäuren (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **15**, 2845; FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 22); eine analoge Reaktion tritt bei Dimethylmalonsäure ein (THORNE, *Soc.* **39**, 545; *B.* **15**, 358), während die übrigen Dialkylmalonsäuren mit Harnstoff Dialkylessigsäureureide liefern (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 334, 364; Gebr. VON NIESSEN, D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 813). An Stelle des Phosphoroxychlorides können treten: Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Acetylchlorid, Chlorsulfonsäure (Gebr. v. N.). Harnstoff gibt mit Dimethylmalonsäure und rauchender Schwefelsäure C.C-Dimethylbarbitursäure (Syst. No. 3617) (E. F., D., *A.* **335**, 364); aus Harnstoff und anderen Dialkylmalonsäuren entstehen durch rauchende Schwefelsäure außer den Ureiden der Dialkylessigsäuren die Monoureide der Dialkylmalonsäuren (E. F., D., *A.* **335**, 361; Gebr. v. N.). Harnstoff gibt beim Kochen mit Monoalkylmalonestern und alkoholischem Natriumäthylat C-Monoalkyl-barbitursäuren (E. F., D., *A.* **335**, 354; MERCK, D. R. P. 146948; *C.* **1904** I, 68). Beim Erhitzen mit Dialkylmalonestern bilden sich mit trocknem oder alkoholischem Natriumäthylat C.C-Dialkyl-barbitursäuren (E. F., D., *A.* **335**, 337, 341; M., D. R. P. 146496, 147280; *C.* **1903** II, 1483; **1904** I, 69); als Kondensationsmittel können auch Natrium und Natriumamid verwendet werden (E. F., D., *A.* **335**, 341; M., D. R. P. 147279; *C.* **1904** I, 69). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Diäthylmalonylchlorid entsteht C.C-Diäthyl-barbitursäure (Syst. No. 3618) (E. F., D., *A.* **335**, 341; M., D. R. P. 146949; *C.* **1904** I, 68); beim Eintröpfeln des Chlorides in eine gekühlte Lösung von Harnstoff in Pyridin bildet sich Diäthylmalonsäuremonoureid (s. S. 67) (EINHORN, v. DIESBACH, *A.* **359**, 158). Mechanismus der Reaktion mit Diäthylmalonylchlorid: EI., *A.* **359**, 148). Aus Harnstoff und Cyanacetylchlorid (MULDER, *B.* **12**, 466) sowie aus Harnstoff und Cyanessigsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid (W. TRAUBE, *B.* **33**, 1381, 3043) oder von Essigsäureanhydrid (BAUM, *B.* **41**, 527, 530; BAYER & Co., D. R. P. 175415; *C.* **1906** II, 1590) entsteht Cyanacetylharnstoff $NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Beim Schmelzen von Harnstoff und Cyanessigsäure entsteht außerdem etwas Harnsäure (FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **73**, 46). Beim Erhitzen von geschmolzenem Harnstoff mit Cyanessigsäureäthylester entsteht das Ammoniumsalz der Verbindung $OC<\begin{matrix} N= \\ NH \end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (Syst. No. 3696) (FR., H., *J. pr.* [2] **72**, 489). Harnstoff liefert mit Cyanessigester und alkoholischem Natriumäthylat Barbitursäuremonoimid (Syst.

No. 3615) (CONRAD, *A.* **340**, 312; MERCK, D. R. P. 165562; *C.* **1906** I, 300); als Kondensationsmittel können an Stelle von Natriumäthylat auch dienen: Natrium (M., D. R. P. 165562; *C.* **1906** I, 300), Natriumamid (M., D. R. P. 165561; *C.* **1906** I, 300) oder Natriumcarbid (M., D. R. P. 185963; *C.* **1907** II, 655). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Dialkylcyanessigestern und alkoholischem Natriumäthylat entstehen C.C-Dialkyl-barbitursäure-monimide (CONRAD, *A.* **340**, 316; MERCK, D. R. P. 156384; *C.* **1905** I, 58). Läßt man jedoch das Reaktionsgemisch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich Cyandialkylacetylharnstoff $NC\cdot CR_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (CONRAD, *A.* **340**, 336; MERCK, D. R. P. 156383; *C.* **1905** I, 54). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid wird Succinursäure gebildet (PIKE, *B.* **6**, 1104); beim Erhitzen mit Succinylchlorid entsteht Bernsteinsäurediureid $[H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ (CONRAD, *J. pr.* [2] **9**, 301).

Einwirkung von Derivaten der Kohlensäure und Oxycarbonsäuren:

Beim Erhitzen von Harnstoff mit der äquimolekularen Menge Chlorameisensäureäthylester entstehen Cyanursäure und NH_4Cl; mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester entstehen Allophansäureäthylester (S. 69), Cyanursäure, NH_4Cl und wenig Biuret (S. 70) (SCHIFF, *A.* **291**, 372; vgl. WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 155). Beim längeren Erhitzen von Harnstoff mit Phosgen entsteht erst bei 100° Carbonyldiharnstoff (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 39; SCHIFF, *A.* **291**, 374) und dann bei höherer Temperatur Cyanursäure (ARCHDEACON, COHEN, *Chem. N.* **72**, 57). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Acetylurethan auf 150—160° entsteht Dioxymethyltriazin $OC<\begin{matrix}NH\cdot C(CH_3)\\NH\text{——}CO\end{matrix}>N$ (Syst. No. 3888) neben Acetylharnstoff, Acetylbiuret u. a. Produkten (OSTROGOVICH, *G.* **25** II, 442; *A.* **288**, 319; *C.* **1897** II, 897). Beim Erhitzen von 4—5 Tln. Harnstoff mit 2 Tln. Guanidincarbonat auf 150—160° bis zum Nachlassen der Gasentwicklung entsteht Dicyandiamidin (BAUMANN, *B.* **7**, 446, 1766). Erhitzt man 4 Tle. Harnstoff mit 1 Tl. Guanidincarbonat auf 160—170° zur dickbreiigen Konsistenz, so bildet sich Melanurensäure (Syst. No. 3889) (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 96). Erhitzt man gleiche Teile Harnstoff und Guanidincarbonat bis zum Nachlassen der Gasentwicklung und darauf noch 1—2 Stunden auf 160—170°, so erhält man Diguanylbiuret $HN[CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$ (S. 91) (SM., FR., *M.* **10**, 98). Beim Schmelzen von Harnstoff mit Dicyandiamid oder Biguanid entsteht Ammelin (Syst. No. 3889) (SM., FR., *M.* **9**, 701; **10**, 95). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Aminoguanidinhydrochlorid bildet sich Urazolmonoimid (Syst. No. 3888) (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 488). Harnstoff reagiert mit Schwefelkohlenstoff allein bei 110° unter Bildung von Rhodanammonium und Kohlenoxysulfid (LADENBURG, *B.* **1**, 273). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf 100° zerfällt Harnstoff unter Bildung von Rhodanammonium und Kohlendioxyd (FLEURY, *C. r.* **54**, 519; *A.* **123**, 144). LADENBURG (*B.* **2**, 271) erhielt aber auch in Gegenwart von Alkohol Rhodanammonium und Kohlenoxysulfid. — Beim Erhitzen von Harnstoff mit Trichlormilchsäure auf dem Wasserbad entstehen Acetylendiurein (Syst. No. 4132) und Dichloräthyliden-harnstoff (s. S. 60) (PINNER, *B.* **17**, 1998; **20**, 2345 Anm.; BILTZ, *B.* **40**, 4809). Aus Chloralcyanhydrin und Harnstoff entsteht bei 90—110° u. a. Trichloräthylidendiharnstoff (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2346; vgl. PI., FUCHS, *B.* **10**, 1069). Einw. auf Butyrchloralcyanhydrin: PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1489; PI., LI., *B.* **20**, 2347. Die Cyanhydrine des Valeraldehyds, Benzaldehyds und Zimtaldehyds verbinden sich beim Erwärmen mit Harnstoff unter Wasseraustritt; so entsteht aus Benzaldehydcyanhydrin $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2351). Harnstoff gibt mit Benzilsäure bei 230° bis 240° Diphenylhydantoin $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-NH\\OC-NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3595) (BILTZ, *A.* **368**, 225).

Einwirkung von Oxocarbonsäuren und ihren Derivaten:

Aus Harnstoff und Glyoxylsäure entsteht bei 100° Allantoin (Syst. No. 3774) (GRIMAUX, *C. r.* **83**, 63; *A. ch.* [5] **11**, 390). Harnstoff kondensiert sich mit Glyoxylsäureäthylester unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff zu Allantoinsäureäthylester (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 52). Reaktion zwischen Harnstoff und Brenztraubensäure: GR., *C. r.* **83**, 62; *A. ch.* [5] **11**, 373; SIMON, *C. r.* **133**, 587; **136**, 506. Bei mehrtägiger Einw. von Harnstoff auf Acetessigester in salzsäurehaltiger alkoholischer Lösung entsteht β-Ureido-crotonsäureäthylester (Syst. No. 280) (BEHREND, *A.* **229**, 5; BE., ROOSEN, *A.* **251**, 238). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Benzoylessigester auf 170° entsteht Phenyluracil $C_6H_5\cdot C<\begin{matrix}CH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3592) (WARMINGTON, *J. pr.* [2] **47**, 203). Aus Harnstoff und Mesoxalsäurehalbaldehyd entsteht Acetylendiurein $OC<\begin{matrix}NH-CH-NH\\NH-CH-NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 4132) (FENTON, *Soc.* **87**, 814; *C.* **1905** I, 925). Aus Harnstoff und Mesoxalsäure entsteht bei 110° Allantoin (Syst. No. 3774) (MICHAEL, *Am.* **5**, 198; *J.* **1883**, 497). Beim Erwärmen von Harnstoff mit 1 Mol.-Gew. Oxalessigester und Eisessig unter Einleiten von Chlorwasserstoff entsteht

Uracilcarbonsäureäthylester $HN<\substack{CO\cdot NH\\CO\cdot CH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3697) (R. MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 488). Beim Aufkochen der Lösung von 1 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. Oxalessigester in Eisessig entsteht die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 292) (R. M., *J. pr.* [2] **56**, 480). Harnstoff reagiert mit Isonitrosocyanessigester in Gegenwart von $NaO\cdot C_2H_5$ unter Bildung von 2.6-Dioxo-4-imino-5-isonitroso-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3627) (BAYER & Co., D. R. P. 206453; *C.* **1909** I, 806). Beim Erwärmen von Harnstoff mit Dioxyweinsäure entsteht Hydantoin (Syst. No. 3587) (ANSCHÜTZ, *A.* **254**, 260).

Einwirkung von Sulfonsäurechloriden, Aminen und ihren Derivaten, Aminocarbonsäuren, Hydrazinen, Zinkdiäthyl:

Harnstoff liefert mit Benzolsulfochlorid bei 100° benzolsulfonsaures Dicyandiamid (Syst. No. 1520) (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 175; vgl. ELANDER, *Bl.* [2] **34**, 207). — Harnstoff vereinigt sich mit Äthylisocyanat bei 100° zu einer Verbindung $C_7H_{14}O_3N_4$ (s. bei Äthylisocyanat, Syst. No. 336) (HOFMANN, *C. r.* **52**, 1011; *J.* **1861**, 509). Beim Erhitzen des Harnstoffs mit Anilin entsteht je nach den angewendeten Mengen Monophenylharnstoff (Syst. No. 1626) (FLEISCHER, *B.* **9**, 995) oder symmetrischer Diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) (BAEYER, *A.* **131**, 252). Die Einwirkung des Harnstoffs auf p-Phenetidinsalze führt zur Bildung des Süßstoffs Dulcin $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 1848) (RIEDEL, D. R. P. 76596; *Frdl.* **4**, 1268). — Aus Harnstoff und Glycin entsteht bei 120° bis 125° (HEINTZ, *A.* **133**, 70) oder beim Kochen der wäßr. Lösungen (BAUMANN, HOPPE-SEYLER, *B.* **7**, 37; LIPPICH, *B.* **41**, 2979) Hydantoinsäure (Syst. No. 364). Entsprechend bildet sich aus Harnstoff und Leucin bei 130—135° C-Isobutyl-hydantoinsäure (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **140**, 150). Beim Schmelzen von Sarkosin $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit Harnstoff entsteht N-Methyl-hydantoin (Syst. No. 3587) (HUPPERT, *B.* **6**, 1278; HORBACZEWSKI, *M.* **8**, 586). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen β-Amino-propionsäure und Harnstoff auf 215° entsteht Dihydrouracil (Syst. No. 3587) (WEIDEL, ROITHNER, *M.* **17**, 182). Analog reagiert β-Amino-buttersäure (E. FISCHER, ROEDER, *C.* **1901** I, 887; *B.* **34**, 3754). Beim Erhitzen von Asparaginsäure mit Harnstoff auf 125—130° entsteht Anhydroureidobernsteinsäure $OC<\substack{NH-CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\NH-CO}$ (Syst. No. 3697) (GUARESCHI, *G.* **6**, 374; *B.* **9**, 1435; vgl. LIPPICH, *B.* **41**, 2981). — Beim Erhitzen auf 150—160° von 1 Tl. Phenylhydrazin-Hydrochlorid mit 1 Tl. Harnstoff erhält man Phenylsemicarbazid $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2040); mit 2 Tln. Harnstoff erhält man Phenylurazol (Syst. No. 3888) (PINNER, *B.* **20**, 2359; **21**, 1220). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Harnstoff und asymm. Phenylbenzylhydrazin auf 170—180° entsteht Phenylbenzylsemicarbazid $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2070); bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. des Hydrazinderivates auf 1 Mol.-Gew. Harnstoff entsteht bei 170—180° symm. Diphenyldibenzylcarbazid $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot NH]_2CO$ (Syst. No. 2070); erhitzt man Harnstoff mit asymm. Phenylbenzylhydrazin erst auf 170—180°, dann auf 270°, so bildet sich neben anderen Produkten Benzyl-benzopyrazolon $C_6H_4<\substack{N(CH_2\cdot C_6H_5)\\CO}>NH$ (Syst. No. 3567) (MILRATH, *B.* **41**, 1865; *M.* **29**, 910, 916, 919). — Einw. von Harnstoff auf Zinkdiäthyl: GAL, *C. r.* **96**, 1316; *Bl.* [2] **39**, 648.

Biochemisches Verhalten:

Harnstoff geht in wäßr. Lösung durch Einw. eines Urease genannten Enzyms, das z. B. von Micrococcus ureae erzeugt wird und die ammoniakalische Gärung des Harns verursacht, zum Teil in Ammoniumcarbonat über (PASTEUR, *C. r.* **50**, 850; *A. ch.* [3] **64**, 50; MUSCULUS, *C. r.* **78**, 132; *B.* 7, 124; *C. r.* **82**, 333; *J.* **1876**, 950; MIQUEL, *C. r.* **111**, 397; BEIJERINCK, *C.* **1901** I, 587). Wird auch vom Bacillus fluorescens liquefaciens partiell zu Ammoniumcarbonat hydrolysiert (EMMERLING, REISER, *B.* **35**, 702). Über die bakterielle Spaltung des Harnstoffs vgl. auch CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 106 ff. — Über das Verhalten von Harnstoff und Harnstoff-Derivaten als Nährquelle für Pilze s. CZAPEK, *B. Ph. P.* **2**, 575. In einer Harnstofflösung 1 : 1000 sterben Spirogyren und Infusorien ab (LOEW, zitiert von CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 923).

Über die diuretische Wirkung des Harnstoffs vgl.: RABUTEAU, *J.* **1873**, 877; HENDERSON, LOEWI, *A. Pth.* **53**, 49; vgl. *Berzelius' Lehrbuch d. Chem.*, übersetzt von WÖHLER, 3. Aufl., Bd. IX, S. 447. Harnstoff schützt bei intravenöser Einführung gegen toxische Dosen von Kaliumjodid (LESNÉ, RICHET, *Biochem. Zentralbl.* **1**, 569). Zur Frage der Entgiftung der Mineralsäuren durch Harnstoff s.: EPPINGER, *C.* **1907** I, 55; POHL-MÜNZER, *C.* **1906** II, 445; LOEWY, *C.* **1906** II, 966. Einw. von Harnstoff auf das überlebende Säugetierherz: BACKMAN, *C.* **1906** I, 487; **1907** II, 1643.

Nachweis.

Die wäßr. Harnstofflösung gibt mit überschüssiger Salpetersäure einen krystallinischen Niederschlag von Harnstoffnitrat (s. S. 54). Empfindlichkeit dieses Nachweises: LEHMANN,

J. pr. [1] **25**, 10. Bei kleinen Mengen erzeugt man das Nitrat unter dem Mikroskop, indem man zur Harnstofflösung unter dem Deckgläschen von der Seite her einen Tropfen Salpetersäure hinzutreten läßt. Ist die Lösung stark genug, so beginnt die Krystallisation an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten; meist scheidet sich das Nitrat in sechsseitigen Täfelchen aus, deren Ränder sich schuppenartig überdecken; es ist schwer löslich in Salpetersäure + Alkohol, leicht in kaltem Aceton (NEUBAUER, VOGEL, HUPPERT, Anleitung zur Analyse des Harns; Analytischer Teil [Wiesbaden 1898], S. 294). — Die zu prüfende Harnstofflösung wird durch Amylalkohol, der nur wenig Äthylalkohol enthalten darf, ausgezogen, und das Extrakt mit einer gesättigten Lösung von Oxalsäure in Amylalkohol versetzt, worauf Harnstoffoxalat (S. 55) ausfällt, dessen Krystallgestalt man mikroskopisch untersuchen kann, nachdem man es in der Mutterlauge bis zur Wiederauflösung erwärmt und dann der Krystallisation überlassen hat (BRÜCKE, *M.* **3**, 195; *Fr.* **22**, 139). — Übergießt man ein Harnstoffkryställchen mit einem Tropfen konzentrierter, wäßr. Furfurol-Lösung und fügt sogleich einen Tropfen Salzsäure (D: 1,10) hinzu, so entsteht eine violette Färbung, die nach einigen Minuten in purpurviolett übergeht (SCHIFF, *B.* **10**, 774; *G.* **7**, 349). Man versetzt eine Lösung von Harnstoff in 3 Tln. konz. wäßr. oder alkoholischer Furfurol-Lösung mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure, wodurch sie sich purpurviolett färbt und dann zu einer braunschwarzen Masse erstarrt (SCH.). Absorptionsspektrum der violetten Flüssigkeit: v. UDRANSZKY, *H.* **12**, 363. Ein empfindliches Reagens auf Harnstoff ist die Verbindung $C_{11}H_8O_4$, welche aus ω-Brom-methylfurfurol durch SO_2 entsteht (Syst. No. 2461): Mischt man eine kleine Menge der Verbindung mit Harnstoff und versetzt die Mischung mit einer Spur Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid oder trocknem Chlorwasserstoff, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, so tritt eine schöne blaue Färbung auf, die 0,01 g Harnstoff nachzuweisen gestattet (FENTON, *Soc.* **83**, 189). Ebenfalls gaben mit jenem Furfurolderivat Blaufärbung die Verbindungen $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot R$, worin R eine Alkyl- oder ähnliche (nicht Acyl-) Gruppe bedeutet, in Gegenwart von Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid oder trocknem Chlorwasserstoff (FENTON, *Soc.* **83**, 187). — Man verdampft eine alkoholische Harnstofflösung mit etwas überschüssigem o-Nitro-benzaldehyd zur Trockne, wäscht den aus Nitrobenzylidendiharnstoff bestehenden Rückstand zwei- bis dreimal mit warmem Alkohol und erhitzt den Rückstand mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und 5—10 Tropfen 10%iger Schwefelsäure zum Sieden. In Gegenwart von Harnstoff rötet sich die Flüssigkeit (LÜDY, *M.* **10**, 310). — Harnstoff geht, kurze Zeit auf 150—170° erhitzt, teilweise in Biuret über; die Lösung der Schmelze in Natronlauge gibt daher mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung eine rote bis violette Farbe (HOFMANN, *B.* **4**, 263; vgl. WIEDEMANN *Ann. d. Physik* **74**, 78; *A.* **68**, 325). Diese sog. „Biuretreaktion" ist nicht für Biuret allein charakteristisch (SCHIFF, *A.* **299**, 253). — Zur Identifizierung sehr kleiner Mengen Harnstoff überschichtet man die zu prüfenden Krystalle unter dem Mikroskop mit einer Lösung von Brom in Chloroform; man sieht Gasblasen aufsteigen. Ammoniumnitrat zeigt die gleiche Erscheinung; Unterscheidung von diesem: v. SCHRÖDER, *A. Pth.* **15**, 372; *Fr.* **22**, 138.

Über *Prüfung auf Reinheit* vgl. KLAR, *P. C. H.* **37**, 550; *Fr.* **38**, 198.

Quantitative Bestimmung.

Methode von Pflüger und Schöndorff. Man fällt aus dem Harn durch Phosphorwolframsäure und Salzsäure Eiweiß, Harnsäure, Kreatinin und Ammoniak aus (PFLÜGER, BOHLAND, *Fr.* **25**, 600; GUMLICH, *H.* 17, 13; SCHÖNDORFF, *Fr.* **34**, 771; PFAUNDLER, *H.* **30**, 78) und entfernt den geringen Überschuß der Phosphorwolframsäure mit Kalk; den im eingedampften Filtrat befindlichen Harnstoff zerlegt man durch Erhitzen mit Phosphorsäure in Ammoniumphosphat und Kohlendioxyd (PFL., BLEIBTREU, *Fr.* **28**, 379); im Rückstand bestimmt man den Stickstoff. — Ausführung: 50 ccm Harn, der mit einer bekannten Menge Wasser verdünnt wurde, wenn seine Dichte 1,017 überstieg, werden in einem verschließbaren Stöpselzylinder mit so viel einer Mischung von 1 Tl. 25%iger Salzsäure und 9 Tln. 10%iger Phosphorwolframsäure versetzt, wie zur völligen Ausfällung bei einem Vorversuch verbraucht wurden. Dann füllt man das Flüssigkeitsgemisch mit zehnfach verdünnter Salzsäure (D: 1,124) auf 200 ccm auf, schüttelt um, läßt 24 Stunden stehen und filtriert völlig klar. Das Filtrat wird bis zur alkalischen Reaktion mit trocknem Kalkhydrat verrieben und nach Verschwinden der blauen Farbe filtriert. Man gibt nun 20 ccm dieses Filtrates in einen etwa 10 g krystallisierte Phosphorsäure enthaltenden Erlenmeyerkolben, bringt in einem Trockenschrank zur Trockne und erhitzt dann noch 4½ Stunden auf 150°. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in warmem Wasser, führt ihn in einen Destillationskolben über und bestimmt den Stickstoff nach KJELDAHL (PFL., BOHL.; PFL., BL.; SCHÖNDORFF, *Fr.* **34**, 770; **47**, 663; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse [Berlin 1909], S. 583).

Methode von Mörner, Sjöquist und Folin. Man fällt aus dem Harn mit Bariumhydroxyd unter Zusatz von Alkohol und Äther (MÖRNER, SJÖQUIST, *Skandinav. Archiv f.*

Physiol. **2**, 440; *Fr.* **30**, 389; BÖDTKER, *H.* **17**, 146) mehrere stickstoffhaltige Bestandteile des Harns, wie Harnsäure, Purinbasen, Oxyproteinsäure, Eiweiß, Tyrosin, die Hauptmenge des Allantoins aus, während außer Harnstoff noch Ammoniak, Hippursäure, Kreatinin und geringe Mengen Allantoin gelöst bleiben (SÖLDNER, *Z. B.* **38**, 243; MÖRNER, *Skand. Arch. f. Physiol.* **14**, 297; *Biochem. Zentralblatt* **1**, 469); durch Eindampfen des Filtrats mit Magnesiumoxyd wird Ammoniak entfernt (MÖRNER). Beim Erhitzen des Rückstandes mit krystallisiertem Magnesiumchlorid (FOLIN, *H.* **32**, 505) oder mit Lithiumchlorid (DE SAINT-MARTIN, *Biochem. Zentralblatt* **3**, 617; vgl. NEUBERG, Der Harn, Teil I [Berlin 1911], S. 641) und etwas konz. Salzsäure wird Harnstoff völlig in Kohlendioxyd und Ammoniumchlorid gespalten, während Kreatinin und Hippursäure nur sehr wenig Ammoniak abgeben (MÖRNER, *Skand. Arch. f. Physiol.* **14**, 303). Das Ammoniumchlorid wird mit Lauge zerlegt und Ammoniak alkalimetrisch bestimmt. — Ausführung: Man versetzt 5 ccm Harn mit 1,5 g gepulvertem Bariumhydroxyd und, wenn dieses soweit möglich gelöst ist, mit einer Mischung von 65 ccm Alkohol und 35 ccm Äther und läßt das verschlossene Gefäß über Nacht stehen. Dann filtriert man in einen etwa 500 ccm fassenden Jena-Rundkolben, wäscht mit Alkohol + Äther gründlich aus, dunstet im Vakuum bei 55—60° auf wenige ccm ein, fügt 25 ccm Wasser und Magnesiumoxyd hinzu und dunstet so lange ein, bis die Dämpfe nicht mehr alkalisch reagieren. Dann dampft man nach Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure im Vakuum auf einem siedenden Wasserbad ein, fügt 2 ccm konz. Salzsäure und 20 g Magnesiumchlorid $MgCl_2 + 6H_2O$ hinzu (dessen Ammoniakgehalt zu berücksichtigen ist) und kocht 2 Stunden mit kleiner Flamme am Rückflußkühler. Die noch flüssige Masse wird mit 500 ccm Wasser, etwas Magnesiumoxyd und 7—8 ccm 33%iger Natronlauge versetzt und das Ammoniak in vorgelegte $^n/_{10}$-Säure hinein überdestilliert, was wenigstens 1 Stunde dauert. Vor der Rücktitration wird die Kohlensäure durch Kochen aus der Vorlage entfernt (FOLIN, *H.* **32**, 504; **36**, 333, 337; **37**, 548; MÖRNER, *Skand. Arch. f. Physiol.* **14**, 308; vgl. HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse [Berlin 1909], S. 581). — Modifikationen der Methode von MÖRNER, SJÖQUIST und FOLIN: SALASKIN, ZALESKI, *H.* **28**, 73; *Fr.* **40**, 68; BRAUNSTEIN, *H.* **31**, 381; *Fr.* **40**, 190; SALLERIN, *Bl.* [3] **27**, 620; *C.* **1903** II, 220; HASKIN, *C.* **1906** II, 1880; SPIRO, *B. Ph. P.* **9**, 481; *Fr.* **47**, 663; HOWE, HAWK, *C.* **1909** I, 1440.

Methode von Benedict, Gephart und Henriques, Gammeltoft. In 5 ccm Harn bestimmt man, wieviel einer 10%igen Lösung von Phosphorwolframsäure in $^1/_2$-n-Schwefelsäure zur eben vollständigen Ausfällung nötig ist. Man mißt dann 10 ccm Harn ab, setzt die erforderliche Menge Phosphorwolframsäurelösung hinzu, füllt mit $^1/_2$-n-Schwefelsäure auf 100 ccm auf, schüttelt, läßt stehen, bis der Niederschlag sich gesetzt hat und filtriert. Vom Filtrat bringt man zweimal je 10 ccm in einen Autoklaven, erhitzt $1^1/_2$ Stunden auf 150° und bestimmt das gebildete Ammoniak durch Titration, nachdem man es entweder nach Zusatz von Soda mit Hilfe eines Luftstromes oder nach Zusatz von methylalkoholischer Barytlösung durch Destillation im Vakuum übergetrieben hat (HENRIQUES, GAMMELTOFT, *C.* **1911** I, 1450; vgl. HUGOUNENQ, *C. r.* **97**, 48; CAZENEUVE, HU., *Bl.* [2] **48**, 82; *Fr.* **27**, 119; BENEDICT, GEPHART, *Am. Soc.* **30**, 1760; WOLF, OSTERBERG, *Am. Soc.* **31**, 421; LEVENE, MEYER, *Am. Soc.* **31**, 717; GILL, ALLISON, GRINDLEY, *Am. Soc.* **31**, 1078.

Methode von Knop und Hüfner. Durch zahlreiche Versuche wurde erstrebt, eine gasvolumetrische Bestimmung des Harnstoffs durch Oxydation mit Natriumhypobromit auf Grund des Reaktionsverlaufs $CH_4ON_2 + 3NaOBr + 2NaOH = 3NaBr + Na_2CO_3 + N_2 + 3H_2O$ zu ermöglichen. Dieses Verfahren, das den Vorzug rascher Ausführbarkeit hat, liefert jedoch nur angenähert richtige Resultate. Literatur über diesen Gegenstand: DAVY, *J. pr.* [1] **63**, 188; *J.* **1854**, 752; DIETRICH, *Fr.* **5**, 293; *J.* **1866**, 760; KNOP, *Fr.* **9**, 226; *J.* **1870**, 950; HÜFNER, *J. pr.* [2] **3**, 13; *Fr.* **10**, 489; MAGNIER DE LA SOURCE, *Bl.* [2] **21**, 290; *Fr.* **13**, 245; SCHLEICH, *J. pr.* [2] **10**, 263; *Fr.* **14**, 205; COTTON, *Fr.* **14**, 405; HÜFNER, *H.* **1**, 350; *Fr.* **17**, 517; MÉHU, *C. r.* **89**, 175, 486; *Fr.* **19**, 123; ESBACH, *C. r.* **89**, 417; *Fr.* **19**, 124; FAUCONNIER, *Bl.* [2] **33**, 102; *Fr.* **19**, 508; JAY, *Bl.* [2] **33**, 105; [2] **34**, 80; *Fr.* **19**, 509; **20**, 155; MÉHU, *Bl.* [2] **33**, 410; *Fr.* **19**, 509; ESBACH, *Bl.* [2] **34**, 632; *Fr.* **20**, 480; FALCK, *Fr.* **21**, 299; QUINQUAUD, *Fr.* **21**, 605; ARNOLD, *Ar.* **220**, 356; *Fr.* **21**, 606; WORMLEY, *Chem. N.* **45**, 27; DUGGAN, *Am.* **4**, 47; *Fr.* **22**, 299; ARNOLD, *J.* **1883**, 1652; JACOBJ, *Fr.* **24**, 312; PFLÜGER, *Fr.* **26**, 117; PFL., BOHLAND, *Fr.* **25**, 601; **26**, 118; PFL., SCHENCK, *Fr.* **25**, 601; **26**, 117; CAMERER, *Z. B.* **28**, 101; **29**, 239; *Fr.* **32**, 632; ALLEN, *Chem. N.* **73**, 103; *Fr.* **36**, 66; GARNIER, MICHEL, *C.* **1900** II, 502; MÖRNER, *Skandinav. Archiv f. Physiol.* **14**, 321; *Biochem. Zentralblatt* **1**, 469; LE COMTE, *C.* **1903** I, 1443; GARNIER, *C.* **1904** I, 969; WENTZKI, *C.* **1904** II, 1520; CORRADI, *C.* **1906** I, 1575; RONCHÈSE, *Bl.* [4] **3**, 1135; *C.* **1909** I, 49; FLORENCE, *C. r.* **148**, 943, 1434. — Übersicht und Kritik der zahlreichen hierzu konstruierten Apparate („Urometer"): DEHN, *Fr.* **45**, 604. — Ausführungsvorschrift: HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse [Berlin 1909], S. 584.

Bestimmung des Harnstoffs durch Ermittelung der bei Zersetzung mit Natronlauge und Brom freiwerdenden Gewichtsmenge Kohlendioxyd: HAESLER, *Ch. Z.* **33**, 110.

Titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs mit Bromlauge: PLEHN, *B.* **8**, 582; *Fr.* **14**, 383; HAMBURGER, *R.* **2**, 188; *Fr.* **23**, 593; *Z. B.* **20**, 286; *Fr.* **24**, 146; QUINQUAUD, *Fr.* **21**, 607; vgl. ARNOLD, *Fr.* **21**, 607; PFLÜGER, SCHENCK, *Fr.* **25**, 280; SCHENCK, *Fr.* **25**, 602.

Ersatz des Hypobromits durch Hypochlorit: LECONTE, *C. r.* **47**, 237; *J. pr.* [1] **76**, 353; *J.* **1858**, 636; FENTON, *Soc.* **33**, 300; *Fr.* **18**, 108; SQUIBB, *Fr.* **32**, 632; OECHSNER DE CONINCK, *Fr.* **34**, 255. Ersatz des Hypobromits durch andere bromhaltige Reagenzien: BARTLEY, *Am. Soc.* **12**, 283; *Fr.* **30**, 390; BEUGNIES-CORBEAU, *J. Th.* **1892**, 188.

Kritische Besprechung der über die KNOP-HÜFNERsche Methode vorliegenden Untersuchungen: NEUBAUER, VOGEL, HUPPERT, Anleitung zur Analyse des Harns, Analytischer Teil [Wiesbaden 1898], S. 304, 808.

Über Versuche zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs als Oxalat vgl.: BRÜCKE, *M.* **3**, 196; *Fr.* **22**, 139; GOTTLIEB, v. SCHRÖDER, *A. Pth.* **42**, 242; *Fr.* **38**, 396; JOLLES, *Fr.* **39**, 138; FREUND, TÖPFER, *Fr.* **39**, 266; POLLAK, *Fr.* **40**, 190; LIPPICH, *H.* **48**, 169.

Angenäherte titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs durch Fällen mit Mercurinitratlösung auf Grund der Unlöslichkeit der Verbindung $CH_2ON_2Hg + Hg(OH)NO_3 + H_2O$: LIEBIG, *A.* **85**, 295; HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG, *A.* **124**, 185; *Fr.* **2**, 90; RAU., *A.* **133**, 55; *Fr.* **4**, 498; SALKOWSKI, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **6**, 214; *Fr.* **11**, 470; PFLÜGER, *Fr.* **19**, 375; v. SCHRÖDER, *A. Pth.* **15**, 368; *Fr.* **22**, 136; HAMBURGER, *R.* **2**, 182; LUZZATTO, *G.* **14**, 251; BRAUN, *Fr.* **24**, 297; BOHLAND, *Fr.* **24**, 298; PFEIFFER, *Z. B.* **20**, 540; *Fr.* **24**, 475; PFLÜGER, *Fr.* **27**, 120; SCHÖNDORFF, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **62**, 6; *C.* **1895** II, 951; BARDACH, *Fr.* **36**, 781; LONG, *Am. Soc.* **23**, 632; *C.* **1903** II, 313; GLASSMANN, *B.* **39**, 705.

Bestimmung des Harnstoffs durch Oxydation mit salpetriger Säure bezw. MILLONS Reagens zu Stickstoff und Kohlendioxyd und Messung des Gasvolums oder Wägung der entweichenden Gase: MILLON, *C. r.* **26**, 119; *J.* **1847/48**, 991; NEUBAUER, *Ar.* **124**, 22; *J.* **1853**, 702; GRÉHANT, *C. r.* **75**, 143; *Fr.* **12**, 235; BOYMOND, *A. ch.* [4] **29**, 351; *Fr.* **12**, 340; RIEGLER, *Fr.* **33**, 49; BEHRENDT, *Ch. Z.* **27**, 1271; Tabelle hierzu: VANINO, *Fr.* **34**, 56. — Man zerlegt den Harnstoff durch Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure und leitet das entweichende Gas in titriertes Kalkwasser. Der überschüssige Kalk wird durch Oxalsäure titriert (CAMPANI, *G.* **17**, 137; *B.* **21** Ref., 369).

Vergleich der Ergebnisse verschiedener Bestimmungsmethoden: SALLERIN, *Fr.* **42**, 671; DONZÉ, LAMBLING, *C.* **1903** II, 220; ERBEN, *H.* **38**, 549; CAMERER, *Z. B.* **46**, 322; CHRUSTALEW, *C.* **1906** II, 1361; LIPPICH, *H.* **48**, 160; **52**, 219. Zusammenstellung und Kritik der wichtigsten Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn: HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse [Berlin 1909], S. 581; ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. III [Berlin-Wien 1910], S. 776; NEUBERG, Der Harn, Tl. I [Berlin 1911], S. 637.

Bestimmung des Harnstoffs im Blut und in Geweben: DRECHSEL, HAYCRAFT, *J. pr.* [2] **19**, 334; *Fr.* **19**, 124; v. SCHRÖDER, *A. Pth.* **15**, 375; *Fr.* **22**, 138; SCHÖNDORFF, *C.* **1895** II, 951; *Fr.* **34**, 771; GOTTLIEB, *A. Pth.* **42**, 238; *Fr.* **38**, 396; BARCROFT, *C.* **1903** I, 997.

Additionelle Verbindungen und Salze des Harnstoffs.

Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd, $CH_4ON_2 + H_2O_2$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von Harnstoff (1 Mol.-Gew.) mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) (TANATAR, Ж. **40**, 378; *C.* **1908** II, 583). — Krystalle. Verliert beim Stehen an der Luft H_2O_2 nur sehr langsam. Die Lösung zeigt alle Reaktionen auf H_2O_2.

Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren. $2CH_4ON_2 + HCl$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Harnstoff und 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff (DESSAIGNES, *J.* **1854**, 677). Zerfließliche Blätter. — $CH_4ON_2 + HCl$. *B.* Durch Absorption trocknen Chlorwasserstoffgases durch Harnstoffpulver (ERDMANN, KRUTSCH, *J. pr.* [1] **25**, 506). Sehr zerfließliche blättrige Massen (E., K.). Über die Hydrolyse vgl.: WOOD, *Soc.* **83**, 576. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 145° in Salmiak und Cyanursäure (DE VRY, *A.* **61**, 249). Salmiak bildet sich auch beim Kochen des salzsauren Harnstoffs in absolutem Alkohol (E., K.). — Harnstoffnitrat, $CH_4ON_2 + HNO_3$. Monokline Prismen (GAUBERT, *C. r.* **145**, 378; vgl. MARIGNAC, *J.* **1855**, 729). F: 152° (Zers.) (WIEDEMANN, *J. pr.* [1] **43**, 271), 163° (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 97). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Salpetersäure (W., *Ann. d. Physik* **74**, 70). Entwickelt bei 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlendioxyd und 1 Vol. Stickoxydul und hinterläßt Ammoniumnitrat neben freiem Harn-

stoff (Pelouze, *A.* **44**, 106; vgl. Wiedemann, *A.* **68**, 324; *Ann. d. Physik* **74**, 67). Wird von höchst konz. Salpetersäure nach folgender Gleichung zersetzt: $(CH_4ON_2 + HNO_3) + HNO_3 = CO_2 + N_2O + NH_4NO_3 + H_2O$ (Franchimont, *R.* **2**, 96; **3**, 219). Beim Behandeln des Harnstoffnitrats mit konz. Schwefelsäure entsteht Nitroharnstoff (Thiele, Lachmann, *B.* **27**, 1520; *A.* **288**, 281). — $CH_4ON_2 + H_3PO_4$. *V.* Im Harn von Schweinen nach Fütterung mit reiner Kleie (Lehmann, *J.* **1866**, 722). Rhombische Krystalle (Le.). Sehr leicht löslich in Wasser (Le.), leicht in Alkohol, schwer in Äther (Schmeltzer, Birnbaum, *Z.* **1869**, 207). An trockner Luft beständig (Le.; Sch., B.). Entwickelt beim Erhitzen über 100° CO_2 und NH_3 und hinterläßt Metaphosphorsäure (Sch., B.). Magnesiumsulfat und Silbernitrat geben nur nach Zusatz von Ammoniak Niederschläge (Sch., B.). — $3CH_4ON_2 + 2H_3PO_4$. Krystalle. Löslich in Wasser. Zerfällt, auch in fester Form, in die vorhergehende Verbindung und Harnstoff. Beim Kochen der wäßr. Lösung bildet sich Cyanursäure (Sch., B., *Z.* **1869**, 208). — $4CH_4ON_2 + H_2SiF_6$. *B.* Man leitet SiF_4 in absoluten Alkohol ein, gibt noch absoluten Alkohol zu, löst darin überschüssigen Harnstoff und versetzt mit absolutem Äther (Knop, *J.* **1858**, 148). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in absolutem Alkohol. — $2CH_4ON_2 + H_2SiF_6$. *B.* Wie beim vorhergehenden Salz, aber mit geringerer Menge Harnstoff (K., *J.* **1858**, 148). Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig. — Trichloressigsaurer Harnstoff $CH_4ON_2 + CCl_3 \cdot CO_2H$. Tafeln (Clermont, *J.* **1873**, 536). — Oxalsaurer Harnstoff. a) $2CH_4ON_2 + C_2H_2O_4$. Monokline Prismen (Loschmidt, *J.* **1865**, 376; Gaubert, *C. r.* **145**, 380 Anm.). Löslich bei 16° in 23 Tln. Wasser, in 62,5 Tln. Alkohol (D: 0,833) (Lehrb. d. Chem. von Berzelius, 3. Aufl., Bd. 9 [Dresden-Leipzig 1840], S. 443), bei Zimmertemperatur in 50000 Tln. Äther (Gottlieb, *A. Pth.* **42**, 242). Molekulare Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 712. Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3 und hinterläßt Cyanursäure (B.). — b) $2CH_4ON_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Wird bei 120° wasserfrei, zersetzt sich ohne zu schmelzen bei höherem Erhitzen (Marchand, *J. pr.* [1] **34**, 248; **35**, 484). — c) $CH_4ON_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. *B.* Wurde erhalten, als Harnsäure mit unterchloriger Säure geschüttelt und eingedampft, dann mit Ammoniak und Bariumchlorid versetzt und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde (Ljubawin, *A. Spl.* **8**, 83). Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heißem. Die wäßr. Lösung gibt mit $CaCl_2$ nur wenig Niederschlag, mit $BaCl_2$ erst nach Neutralisation mit Ammoniak. — Malonsaurer Harnstoff $CH_4ON_2 + C_3H_4O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 357,2 Cal., bei konstantem Druck: 356,3 Cal. (Matignon, *A. ch.* [6] **28**, 294). — Cyanessigsaurer Harnstoff $CH_4ON_2 + 2C_3H_3O_2N$. Krystalle (aus Alkohol + Äther oder aus Chloroform + Aceton). F: 94—95° (Baum, *B.* **41**, 528, 532). — Bernsteinsaurer Harnstoff $2CH_4ON_2 + C_4H_6O_4$. Monokline Prismen (Loschmidt, *J.* **1865**, 656). F: 145° (Hlasiwetz, *J.* **1856**, 698). Löslich in kaltem Wasser (Hl.). — Fumarsaurer Harnstoff $2CH_4ON_2 + C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (L., *J.* **1865**, 657). — Maleinsaurer Harnstoff. a) $2CH_4ON_2 + C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (L., *J.* **1865**, 657). Krystallisiert schwer. — b) $CH_4ON_2 + C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (L., *J.* **1865**, 657). — Trichlormethansulfinsaurer Harnstoff $CH_4ON_2 + CCl_3 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung von Harnstoff und trichlormethansulfinsaurem Ammonium (Mc Gowan, *Soc.* **51**, 668; *J. pr.* [2] **36**, 220). Undeutliche Prismen (aus Äther). Sintert bei 90° zusammen, schmilzt unter Zersetzung bei 96—100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Äther, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung von SO_2. Die frische wäßr. Lösung gibt mit Salpetersäure Harnstoffnitrat.

Metallderivate des Harnstoffs und Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen (auch komplexen Säuren): $3CH_4ON_2 + 2NH_4Cl + HCl$. *B.* Beim Auflösen von Harnstoff in Natriumhypochlorit oder in Chlorkalklösung (Beckmann, *A.* **91**, 367). Blätter. Schmilzt unter Zersetzung. Löslich in Alkohol + Äther. — $CH_4ON_2 + NH_4Cl$. *B.* Wird erhalten beim Eindampfen des Harns, besonders nach Ansäuern mit Salzsäure (Dessaignes, *J.* **1857**, 545). Quadratische Tafeln oder Nadeln. Zerfließlich. Wird von reinem Wasser teilweise zersetzt. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Cyanursäure. — $CH_4ON_2 + NaCl + H_2O$. Etwas zerfließliche, rhombische Prismen. F: 60—70°. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch absoluten Alkohol wird der Verbindung Harnstoff entzogen (Werther, *J. pr.* [1] **35**, 62). — $CH_4ON_2 + NaNO_3 + H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser. Explodiert beim Erhitzen (W., *J. pr.* [1] **35**, 60). — CH_3ON_2K. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Harnstoff und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (Franklin, Stafford, *Am.* **28**, 98). Farblose Krystalle. — $CH_2ON_2K_2$. *B.* Aus Harnstoff und 2 bis 3 Mol. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (Fr., St., *Am.* **28**, 98). Gelatinös. — $2CH_4ON_2 + CuCl_2$. Blaue Krystalle. Gibt mit Wasser eine blaue Lösung unter Abscheidung eines weißlichen Pulvers (Neubauer, Kerner, *A.* **101**, 340). — $CH_4ON_2 + AgNO_3$. Monokline Prismen (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 541). Schmilzt unter Zersetzung. Löslich in

Wasser und Alkohol. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Silbercyanat (W., *J. pr.* [1] **35**, 53). — $CH_2ON_2Ag_2$ (Harnstoffsilber). *B.* Aus frischgefälltem Silberoxyd und Harnstoff (LIEBIG, *A.* **85**, 293). Durch Fällen einer Lösung von Harnstoff und Silbernitrat mit Natronlauge (MULDER, *B.* **6**, 1019). Der anfangs gallertige, gelbliche Niederschlag wird beim Stehen weiß und krystallinisch (M.; KUTSCHER, OTORI, *H.* **43**, 105). Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in Ammoniak (M.), leicht löslich in Salpetersäure (L.). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Harnstoff und Silberoxyd (M.). — $CH_2ON_2Ag_2 + I_2$. *B.* Aus Harnstoffsilber in Äther und Jod (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 1554). Grünliche Masse, wird am Licht sehr rasch tief dunkel. Unbeständig. — $CH_4ON_2 + 2\,AgNO_3$. Rhombisch bipyramidal (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 541). Verhalten wie bei der Verb. $CH_4ON_2 + AgNO_3$ (s. o.) (W., *J. pr.* [1] **35**, 56). — $2\,CH_4ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt etwas über 100°. Äußerst leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in absolutem Äther (HEINTZ, *A.* **202**, 267). — $CH_4ON_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Orangerote Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter Wasserabgabe. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H., *A.* **202**, 266).

$6\,CH_4ON_2 + MgBr_2$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 167° (B. MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1841; **1907** I, 1736; *Z. a. Ch.* **61**, 116). — $4CH_4ON_2 + MgBr_2$. Zersetzt sich bei 165—170° (B. M.). — $4\,CH_4ON_2 + Mg(NO_3)_2$. Monokline Prismen (aus absolutem Alkohol) (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 542). F: 85°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Wasser. Sehr beständig (WERTHER, *J. pr.* [1] **35**, 58). — $6\,CH_4ON_2 + Ca(NO_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung; explodiert bei raschem Erhitzen (W., *J. pr.* [1] **35**, 57). — $2\,CH_4ON_2 + ZnCl_2$. Sehr zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (NEUBAUER, KERNER, *A.* **101**, 339). — $CH_4ON_2 + CdCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Äußerst löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (N., K., *A.* **101**, 338).

Die Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd und dessen Salzen können als Derivate eines „Mercuriharnstoff" genannten zweiwertigen Radikals $[CO(NH\cdot Hg\cdot)_2]''$ aufgefaßt werden (RUSPAGGIARI, *G.* **27** I, 1). Sie werden durch Kaliumjodid (oder Ammoniumbromid oder Natriumthiosulfat) in Harnstoff, das entsprechende Quecksilbersalz (HgI_2, $HgBr_2$, HgS_2O_3) und Alkali glatt zersetzt. — $2CH_4ON_2 + 2HgO = CO(NH\cdot Hg\cdot OH)_2 + CO(NH_2)_2$. *B.* Durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine heiße Harnstofflösung (DESSAIGNES, *A.* **82**, 232). Der gelblichweiße Niederschlag wird bei langem Erwärmen citronengelb und körnig (Bildung von basisch cyansaurem Quecksilbersalz?) (LIEBIG, *A.* **85**, 289). Zersetzt sich beim Erhitzen (L.). — $2CH_4ON_2 + 2HgCl_2 = CO(NH\cdot HgCl)_2 + CO(NH_2)_2 + 2HCl$. *B.* Aus Harnstoff und Quecksilberchlorid in absolutem Alkohol (WERTHER, *J. pr.* [1] **35**, 63). Aus Harnstoff und Quecksilberchlorid in konz., siedender wäßr. Lösung bei Überschuß von Harnstoff (R., *G.* **27** I, 6). Durch Sättigen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. HCl mit Quecksilberoxyd (R.). Nadeln (aus Wasser) oder Plättchen (aus Alkohol) (R.). Schmilzt bei 125—128°, zersetzt sich bei 130° unter Bildung von NH_4Cl, $HgCl_2$ und Quecksilberamidchlorid (W.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem absolutem Alkohol (W.). Gibt mit überschüssiger Salpetersäure oder Oxalsäure keinen Niederschlag (W.). Wird durch Natriumdicarbonat unter Hinterlassung von Mercuriharnstoffchlorid $CO(NH\cdot Hg\cdot Cl)_2$ (s. u.) zersetzt (R.). — $CH_2ON_2Hg + Hg(NO_3)_2 + CH_4ON_2 = CO(NH\cdot Hg\cdot NO_3)_2 + CO(NH_2)_2$. Über Formel und Zusammensetzung vgl. R., *G.* **27** I, 10. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine mit etwas Salpetersäure versetzte, mäßig verdünnte Lösung von Mercurinitrat bis zur bleibenden Trübung (LIEBIG, *A.* **85**, 296). Krystallinische Krusten (L.). Wird durch kochendes Wasser zersetzt (L.) unter Bildung des basischen Nitrates $HO\cdot Hg\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot Hg\cdot NO_3 + H_2O$ (L.; R.). — $[2CH_4ON_2 + 3HgO]_2 = 3CO(NH\cdot Hg\cdot OH)_2 + CO(NH_2)_2$. *B.* Durch Versetzen einer Sublimatlösung mit einer alkalischen Lösung von Harnstoff (L., *A.* **85**, 291). Der dicke, weiße, gelatinöse Niederschlag wandelt sich beim Kochen mit Wasser in ein gelbes körniges Pulver um, das beim Trocknen rötlichgelb wird. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Explosions- und Leuchterscheinungen (L.). — $CH_4ON_2 + 2HgO = CO(NH\cdot Hg\cdot OH)_2$. *B.* Durch Versetzen von Mercurinitrat mit einer alkalischen Harnstofflösung; der etwas gelatinöse, weiße Niederschlag wird beim Kochen zu einem sandigen Pulver (L., *A.* **85**, 289). Entsteht auch beim Kochen einer wäßr. Harnstofflösung mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd (R., *G.* **27** I, 3). Zeigt gegen Lackmus alkalische Reaktion (R.). — $CH_2ON_2Hg + HgCl_2 = CO(NH\cdot Hg\cdot Cl)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer 4%igen Sublimatlösung (2 Mol.-Gew.) in eine mit 2 Mol.-Gew. $NaHCO_3$ versetzte Harnstofflösung (1 Mol.-Gew.) (R., *G.* **27** I, 5). Beim Zersetzen der Verbindung $2CH_4ON_2 + 2HgCl_2$ (s. o.) mit $NaHCO_3$ (R., *G.* **27** I, 7). Mikroskopische Warzen. Unlöslich in Wasser. Luft- und lichtbeständig. — $CH_2ON_2Hg + HgSO_4 = CO(NH\cdot Hg)_2SO_4$. *B.* Durch Zugabe wäßr. Harnstofflösung zu einer wäßr. Lösung von $HgSO_4$ in Gegenwart einer minimalen Menge Schwefelsäure (R., *G.* **27** I, 11). Flockiger Niederschlag, der sich bald in Warzen umwandelt, kaum löslich in Wasser (etwas mehr in harnstoffhaltigem), unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $CH_2ON_2Hg + Hg(NO_3)_2 = CO(NH\cdot$

$Hg\cdot NO_3)_2$. *B.* Man versetzt eine mit wenig Salpetersäure angesäuerte methylalkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Mercurinitrat mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Harnstoff in Methylalkohol (R., *G.* **27** I, 7). Gelatinöser Niederschlag. Schmilzt nicht unter 200°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser zersetzt. — $CH_2ON_2Hg + Hg(OH)NO_3 + H_2O = HO\cdot Hg\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot Hg\cdot NO_3 + H_2O$. *B.* Durch Fällung einer sehr verdünnten, warmen Lösung von Harnstoff mit Mercurinitrat (L., *A.* **85**, 295). Durch Zugeben einer sehr verdünnten, wäßr., mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von Mercurinitrat zu einer warmen wäßr. Harnstofflösung (R., *G.* **27** I, 8). Entsteht bei der Zersetzung der Verbindung $CO(NH\cdot Hg\cdot NO_3)_2 + CO(NH_2)_2$ (S. 56) durch kochendes Wasser (R., *G.* **27** I, 11). Sechsseitige Prismen (R.). Zersetzt sich bei 100° (R.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R.). Zeigt schwach alkalische Reaktion (R.). Auf der Bildung des Niederschlages beruht das LIEBIGsche Verfahren der Harnstofftitrierung (L., *A.* **85**, 313). — $CH_2ON_2Hg + Hg(O_2C\cdot CH_3)_2 = CO(NH\cdot Hg\cdot O_2C\cdot CH_3)_2$. Mikroskopische Prismen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R., *G.* **27** I, 12).

Hexaharnstoffchromhydroxyd und seine Salze (SELL, *Proceedings of the Royal Society of London* **33**, 267; *J.* **1882**, 381; SELL, LEWIS, *Proceedings of the Royal Society of London* **45**, 321; *J.* **1889**, 1947; WERNER, KALKMANN, *A.* **322**, 302, 313). Base $6CH_4ON_2 + Cr(OH)_3$, nach WERNER (*A.* **322**, 302): $[Cr(CH_4ON_2)_6](OH)_3$. *B.* Die freie Base entsteht beim Versetzen einer konz. Lösung des Chlorides $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3$ mit Natronlauge und viel Alkohol (W., K., *A.* **322**, 314). Amorpher hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (W., K.). Liefert beim Befeuchten mit starken Säuren die entsprechenden Salze; mit schwachen Säuren entstehen dagegen keine Salze. Doch können diese durch Umsetzung des Chlorides mit den betreffenden Alkalisalzen erhalten werden (W., K.). — Chlorid $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3 + 3H_2O$. *B.* Man verreibt das Chloriddichromat $[Cr(CH_4ON_2)_6](Cr_2O_7)Cl + H_2O$ (S. 58) mit dem gleichen Gewicht $PbCl_2$ und erwärmt kurze Zeit mit Wasser auf dem Wasserbade (W., K., *A.* **322**, 321). *Darst.* Durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chromchloridhydrat $CrCl_3\cdot 6H_2O$ und 6 Mol.-Gew. Harnstoff (PFEIFFER, *B.* **36**, 1927). Trigonal skalenoedrische smaragdgrüne (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 542) Prismen (aus heißem Wasser) (S., L.). Schmilzt gegen 155° (unter Zers.) (W., K.). Bei 13° ist 1 Tl. in 9 Tln. Wasser löslich; in heißem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich (W., K.). Verliert das Krystallwasser sehr leicht bei 65° oder über wasserentziehenden Mitteln; nimmt beim Liegen an feuchter Luft die 3 Mol. Wasser wieder auf (W., K.). Elektrische Leitfähigkeit: W., K., *A.* **322**, 323. Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung in Chromchlorid und Harnstoff (S.; W., K.). — Doppelsalz des Chlorides mit Quecksilberchlorid $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3 + 3HgCl_2$. Blaßgrüne Schuppen. Schwer löslich in Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln (S., L.). — Doppelsalz des Chlorides mit Platinchlorid $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(PtCl_6)_3 + 2H_2O$. Trigonal skalenoedrische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 543), grüne, seideglänzende Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (SELL, *Proceedings of the Royal Soc. of London* **33**, 269). — Bromid $[Cr(CH_4ON_2)_6]Br_3 + 3H_2O$. Grüne, trigonal skalenoedrische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 542) Krystalle. Verwittert an der Luft sehr rasch. Das entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch (W., K., *A.* **322**, 324). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (S., L.). Elektrische Leitfähigkeit: W., K. — Perbromid $[Cr(CH_4ON_2)_6]Br_3 + 3Br_2$. *B.* Aus dem Bromid beim Behandeln mit Brom (S., L.). Große bronzegelbe Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Brom und Ausscheidung des einfachen Bromides. Die gleiche Reaktion geht auch beim Stehen an der Luft in 3 Tagen quantitativ vor sich. — Jodid $[Cr(CH_4ON_2)_6]I_3$. Trigonal skalenoedrische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 542), blaugrüne, krystallwasserfreie Nadeln; schwerer löslich in Wasser als das Chlorid und Bromid (W., K. *A.* **322**, 325); unlöslich in den organischen Lösungsmitteln (S., L.). Elektrische Leitfähigkeit: W., K. Zersetzt sich nicht beim Eindampfen der wäßr. Lösung (W., K.). — Perjodid $[Cr(CH_4ON_2)_6]I_3 + 3I_2$. *B.* Aus dem Jodid und einer Lösung von Jod in Kaliumjodid (S., L.). Rotbraune durchsichtige sechsseitige Schuppen oder schwarze, grünschillernde, undurchsichtige Nadeln; aus Alkohol umkrystallisiert hexagonale Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol, nur spurenweise in Chloroform. — Polysulfid $[Cr(CH_4ON_2)_6]S_6$. *B.* Aus Hexaharnstoffchromchlorid-Lösung und gelbem Schwefelammon (W., K., *A.* **322**, 337). Amorpher, dunkelgrüner, leicht zersetzlicher Niederschlag. — Sulfat $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(SO_4)_3 + 10H_2O$. Dunkelgrüne Prismen (S.). — Disulfat $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(SO_4H) + 3H_2O$. Hellgrüne luftbeständige Nadeln (aus H_2SO_4-haltigem Wasser) (W., K., *A.* **322**, 334). — Chloridsulfat $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl(SO_4) + 2H_2O$. *B.* Aus dem Chlorid und einer konz. Lösung eines wasserlöslichen Sulfates (W., K., *A.* **322**, 334). Grünblaue, leicht verwitternde Nadeln (aus Wasser). Geht beim Befeuchten mit Schwefelsäure über in das Disulfat. — Sulfatperbromid $[Cr(CH_4ON_2)_6](Br_3)(SO_4)$. *B.* Aus den Hexaharnstoffchromsalzen mit Schwefelsäure und Bromwasser (S., L.). Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Verliert Brom beim Stehen an der Luft. — Sulfatperjodid $[Cr(CH_4ON_2)_6](I_3)(SO_4)$. Gelblichbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Zersetzt sich

in siedendem Wasser unter Verlust von ca. $^2/_3$ seines Jodgehaltes (S., L.). — Chromat $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(CrO_4)_3 + 4H_2O$. *B.* Aus dem Dichromat $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3 + 3H_2O$ mit Ammoniumcarbonat (S., L.). Dunkelgrüne Nadeln. Verliert sein Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. — Dichromat $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3 + 3H_2O$. *B.* Man schüttelt Harnstoff mit Chromylchlorid und zersetzt das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser (S.). Aus Harnstoff und Chromsäure (S., L.). Olivengrüne Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen der Lösung. — Chloriddichromat $[Cr(CH_4ON_2)_6](Cr_2O_7)Cl + H_2O$. *B.* Durch allmähliche Einw. von Chromylchlorid (7 g) auf gepulverten und bei 80° getrockneten Harnstoff (10 g) und nachheriges Auswaschen des teigigen Reaktionsproduktes mit Wasser (W., K., *A.* **322**, 319). Dunkelgrüne monokline Prismen (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 544) (aus verdünnter Salzsäure 1:9) (S., L.). Wird durch kochendes Wasser in das Chlorid und das Dichromat gespalten (S.; S., L.). — Chloridchlorochromat $[Cr(CH_4ON_2)_6](CrO_3Cl)_2Cl + 1^1/_2H_2O$. *B.* Aus Harnstoff und Chromylchlorid (S., L.). Bräunlichgelbe Krusten (aus verdünnter Salzsäure 1:6). In keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. — Permanganat $[Cr(CH_4ON_2)_6](MnO_4)_3$. Dunkelvioletter Niederschlag, schwer löslich in Wasser (W., K., *A.* **322**, 315, 333). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von MnO_2; trocken erhitzt verpufft es unter Abscheidung von MnO_2 und Cr_2O_3. — Nitrit $[Cr(CH_4ON_2)_6](NO_2)_3$. In Krystallform und Farbe dem Chlorid sehr ähnlich; sehr leicht löslich in Wasser (W., K., *A.* **322**, 327). Elektrische Leitfähigkeit: W., K. — Doppelsalz $[Cr(CH_4ON_2)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_3 + 3H_2O$. *B.* Beim Zufließen einer Hexaharnstoffchromchloridlösung zu einer konz. Lösung von Tetranitritodiamminkobaltammonium (W., K., *A.* **322**, 335). Dunkelgelbe, goldglänzende, luftbeständige Nadeln (aus Wasser); zersetzt sich gegen 100°. — Doppelsalz $[Cr(CH_4ON_2)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2Cl + 3H_2O$. *B.* Beim Zufügen einer konz. Lösung von Tetranitritodiamminkobaltammonium zu einer Lösung von Hexaharnstoffchromchlorid (W., K., *A.* **322**, 336). Hellgelbe Nädelchen; leichter löslich in Wasser als das vorige Salz. — Nitrat $[Cr(CH_4ON_2)_6](NO_3)_3$. Monokline (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 543) dunkelgrüne Prismen (S.). — Carbonatperjodide. $[Cr(CH_4ON_2)_6](CO_3)I + I$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz einer Jod-Jodkalium-Lösung zu einer Lösung von Hexaharnstoffchromjodid und Ammoniumsesquicarbonat (S., L.). Seideglänzende gelbliche Nadeln. Unlöslich in Wasser und anderen neutralen Lösungsmitteln. Wird durch Säuren unter Abspaltung von Jod zersetzt. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](CO_3)I + 2I$. *B.* Aus Hexaharnstoffchromjodid durch überschüssiges Ammoniumsesquicarbonat und überschüssige Jod-Jodkalium-Lösung (S., L.). Braune Nadeln. Verhält sich wie die vorhergehende Verbindung. — Cyanid $[Cr(CH_4ON_2)_6](CN)_3 + 5^1/_2H_2O$. Dunkelgrüne, an der Luft sehr rasch verwitternde Nadeln (aus Wasser), die sich, trocken aufbewahrt, bald zersetzen; F: 75°; unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (W., K., *A.* **322**, 328). Geht bei mehrtägigem Aufbewahren in wäßr. Lösung in das hexacyanchromisaure Salz (s. u.) über. — Hexacyanchromisaure Salze: $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cr(CN)_6 + 6H_2O$. *B.* Durch Fällen einer Hexaharnstoffchromchloridlösung mit der berechneten Menge Chromicyankalium (W., K., *A.* **322**, 332). Hellgrünes, nicht verwitterndes, feinkrystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser, langsam löslich in siedendem Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cr(CN)_6 + 7H_2O$. *B.* Entsteht aus dem Cyanid bei mehrtägigem Stehen seiner wäßr. Lösung (W., K., *A.* **322**, 330). Gelbe, grüngelb durchschimmernde Kryställchen; unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wird nur sehr langsam von Säuren angegriffen. — Ferrocyanid $[Cr(CH_4ON_2)_6]_4[Fe(CN)_6]_3 + 17H_2O$. Grüne Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser; unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (S., L.). — Ferricyanid $[Cr(CH_4ON_2)_6]Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Olivengrüne prismatische Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (S., L.). — Doppelsalze des Oxalates mit Chromioxalat $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(C_2O_4)_3 + Cr_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. *B.* Aus dem Acetat mit Ammoniumoxalat (S., L.). Glänzende, schwarzgrüne, rhombisch bisphenoidische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 547) Krystalle. Schwer löslich in Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(C_2O_4)_3 + Cr_2(C_2O_4)_3 + 29H_2O$. *B.* Aus dem Chlorid mit Silberoxalat (S., L.). Triklin pinakoidale (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 547), dunkelgrüne Krystalle.

$2CH_4ON_2 + PdCl_2$. *B.* Beim Fällen von Harnstoff mit säurefreiem Palladiumchlorür (Drechsel, *J. pr.* [2] **20**, 469). Bräunlichgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in konzentrierter wäßr. Harnstofflösung.

$4CH_4ON_2 + H_2PtCl_6$. Rote prismatische Rhomben (aus verdünnter Salzsäure). F: 119—120° (Pickard, Kenyon, *Soc.* **91**, 902). — $2CH_4ON_2 + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Prismen. Äußerst löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (Heintz, *A.* **198**, 91).

Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Harnstoff.

Verbindung $C_{11}H_{18}O_{10}N_6$. *B.* Aus Glyoxal, Harnstoff und konz. Salzsäure (Behrend, Meyer, Rusche, *A.* **339**, 6). — Braungelbes amorphes Pulver, löslich in Alkali.

Verbindung $C_{20}H_{36}O_{19}N_{12}$. *B.* Aus Glyoxal, Harnstoff und wenig konz. Salzsäure (B., M., R., *A.* **339**, 7). — Bräunlichgelbes amorphes Pulver. Löslich in Alkali.

Verbindung $C_{16}H_{19}N$ (?). *B.* Aus Aceton und Harnstoff in Gegenwart von Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid (im geschlossenen Rohr) bei 110—140° (RIEHM, *A.* **238**, 24). — Krystalle. F: 119°. Kp: 320°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangegelbes Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 224—225°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

Verbindung $C_5H_2O_3N_2Cl_8$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. Perchloraceton (CH. CLOEZ, *A. ch.* [6] **9**, 219). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol).

N-substituierte Harnstoffe

(soweit sie nicht nach dem System des Handbuches an einer anderen Stelle angeordnet sind; N-Alkyl-harnstoff z. B. ist bei dem betreffenden Alkylamin zu suchen).

Vorschläge zur Nomenklatur der Harnstoff-Derivate: MAQUENNE, *Bl.* [3] **9**, 907.

Die Verbindungen, welche sich vom Harnstoff durch anhydrosynthetische Reaktion seiner Amidgruppen mit dem Carboxyl von Carbonsäuren ableiten, z. B. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, $CO\begin{cases}NH\cdot CO\\ NH\cdot CO\end{cases}$, bezeichnet man mit dem Klassennamen „Ureide". Auch auf die Aldehyd- und Keton-Derivate des Harnstoffs wird diese Bezeichnung häufig ausgedehnt. Die cyclisch konstituierten Ureide sind entsprechend dem System dieses Handbuchs (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 2) unter den heterocyclischen Verbindungen in Abteilung III (Syst. No. 2360 ff.) behandelt.

Harnstoffderivate von Oxoverbindungen.

Mono-[oxymethyl]-harnstoff, Methylolharnstoff $C_2H_6O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man läßt unter Eiskühlung 37,4%ige Formaldehyd-Lösung in eine Lösung von Harnstoff und Bariumhydroxyd in Wasser tropfen und leitet, sobald der Formaldehyd verbraucht ist, zwecks Entfernung des Bariumhydroxyds Kohlendioxyd ein (EINHORN, HAMBURGER, *B.* **41**, 27; *A.* **361**, 131). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Methylalkohol; unlöslich in Äther.

N.N'-Bis-[oxymethyl]-harnstoff, N.N'-Dimethylol-harnstoff $C_3H_8O_3N_2 = CO(NH\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von Bariumhydroxyd in 37,4%iger Formaldehyd-Lösung Harnstoff bei 25° und macht, sobald der Formaldehyd gebunden ist, durch Einleiten von Kohlendioxyd das Bariumhydroxyd unwirksam (EINHORN, HAMBURGER, *B.* **41**, 26). — Prismen aus absolutem Alkohol, Blättchen aus verdünntem Alkohol oder Wasser. Sintert bei 121°, schmilzt bei 126° zu einer Flüssigkeit, die bei 137—138° wieder fest wird und einen amorphen Körper bildet, der sich bei ca. 260° zersetzt. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, warmem Äthylalkohol und Methylalkohol; sonst unlöslich. Beim Erhitzen im Reagensrohr tritt Geruch nach Formaldehyd und basischen Zersetzungsprodukten auf. Reduziert TOLLENSsche Silberlösung erst nach einiger Zeit. Liefert bei der Einw. von Alkalien amorphe Kondensationsprodukte, von denen eines vielleicht die Formel $C_6H_{16}O_5N_4$ besitzt (E., H., *B.* 41, 26). Bei der Einw. konz. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid einer Base $C_{18}H_{33}O_{12}N_{13}$ (?) (s. u.) (E., H., *A.* **361**, 132).

Verbindung $C_{18}H_{33}O_{12}N_{13}$ (?). *B.* Aus Dimethylolharnstoff und konz. Salzsäure (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 132). — Prismatische Nädelchen. Schmilzt noch nicht bei 250°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Hydrochlorid I. (Aus der Verbindung $C_{18}H_{33}O_{12}N_{13}$ mit verdünnter Salzsäure gewonnen). Rautenförmige Blättchen. An der Luft beständig. — Hydrochlorid II. (Aus der Verbindung $C_{18}H_{33}O_{12}N_{13}$ mit konz. Salzsäure gewonnen). Unbeständige Prismen.

Mono-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Chloralharnstoff $C_3H_5O_2N_2Cl_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Beim Vermischen von Chloral mit überschüssiger konz. Harnstofflösung (JACOBSEN, *A.* **157**, 246). — Krystalle. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung; es entweicht Chloral, und Cyanursäure bleibt zurück. Sehr leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzt sich aber leicht beim Erwärmen mit Alkalien.

Trichloräthylidendiharnstoff, Chloraldiureid $C_4H_7O_2N_4Cl_3 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Man erhitzt 20 g Harnstoff mit 20 g β.β.β-Trichlor-milchsäure-nitril 3 Stunden lang auf 90—110°, übergießt das Produkt mit dem 4—5-fachen Gewicht Wasser und einem Tropfen Natronlauge, erwärmt, bis der unlösliche Rückstand weiß wird, und filtriert dann ab (PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1069; PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2346). — Kleine Nadeln. Sehr beständig (P., F.). Löst sich in einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure (P., F.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (P., L.).

N.N'-Bis-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Dichloralharnstoff $C_5H_6O_3N_2Cl_6$ = $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Entsteht neben Chloralharnstoff (S. 59) aus Chloral und überschüssiger, höchst konz. Harnstofflösung und scheidet sich zuerst ab; entsteht reichlicher bei überschüssigem Chloral (JACOBSEN, *A.* **157**, 247). — Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzt sich aber leicht beim Erwärmen mit Alkalien.

Chloral-bromal-harnstoff $C_5H_6O_3N_2Cl_3Br_3$ = $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Harnstoff, Chloral und Bromal (KALLE & Co., D. R. P. 128462; *C.* **1902** I, 547). — Einheitliche farblose Krystalle. F: 186°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Amylenhydrat. — Beim Kochen mit Silbernitratlösung erfolgt keine Veränderung, mit alkalischer Silberlösung Reduktion.

Monoäthylidenharnstoff $C_3H_6ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CH_3$ oder $OC{<}{NH \atop NH}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volume von Acetaldehyd und absolutem Alkohol (SCHIFF, *A.* **151**, 206). — Kleine Nadeln. F: 154°. Fängt bei 160° an, sich zu zersetzen. Kaum löslich in Wasser und Äther, wenig in Alkohol. — Wird von konz. Säuren schon in der Kälte gespalten. Zerfällt bei 160—180° in Ammoniak, Melanurensäure $\begin{matrix} HN{:}C \cdot NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3889) und Oxytrialdin $C_6H_{11}ON$ (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796).

Mono-[dichloräthyliden]-harnstoff $C_3H_4ON_2Cl_2$ = $H_2N \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CHCl_2$ oder $OC{<}{NH \atop NH}{>}CH \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloracetaldehyd und wäßr. Harnstofflösung (SCHIFF, *A.* **151**, 208). Entsteht, neben Acetylendiurein $OC{<}{NH \cdot CH \cdot NH \atop NH \cdot CH \cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 4132) beim Erhitzen von Harnstoff mit β.β.β-Trichlor-milchsäure (PINNER, *B.* **17**, 1998; **20**, 2345 Anm.). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (SCH.). Schwer löslich in Wasser und Äther, wenig in Alkohol (SCH.; P.).

Triacetondiharnstoff $C_{11}H_{20}O_2N_4 = (CH_3)_2C{:}N \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Aceton und Harnstoff und 7-stündiges Kochen der noch einige Harnstoffkrystalle enthaltenden Flüssigkeit (WEINSCHENK, *B.* **34**, 2185). — Schief abgeschnittene Blätter mit $3H_2O$ (aus Wasser), die bei 120° bis 125° wasserfrei werden und bei 265—268° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in ca. 2 Tln. siedendem Wasser; schwer löslich in kalten Alkoholen, unlöslich in Äther. In verdünnten Säuren unter Salzbildung löslich. — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° sowie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Ammoniak, Kohlensäure und Aceton gespalten.

Önanthylidendiharnstoff, Önanthodiureid $C_9H_{20}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Önanthol (SCHIFF, *A.* **151**, 186). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in Wasser und Äther, wenig in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 166°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Ammoniak und hinterläßt ein Gemenge von Cyanursäure, Hydrönanthamid $C_6H_{13} \cdot CH{:}N \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_{13}$ (Bd. I, S. 697) und Triönanthoxaldin $C_{21}H_{41}ON$ (Bd. I, S. 697—698).

Diönanthylidentriharnstoff, Diönanthotriureid $C_{17}H_{36}O_3N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Zusammenreiben von Harnstoff mit Önanthol (SCHIFF, *A.* **151**, 189). — Krystallpulver. F: 162°. Kaum löslich. — Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und Hydrönanthamid $C_6H_{13} \cdot CH{:}N \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_{13}$ (Bd. I, S. 697).

Ureid des Formylacetylacetons $C_7H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. **Ureidomethylen-acetylaceton** $C_7H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylenacetylaceton $C_2H_5 \cdot O \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3)_2$ und Harnstoff bei 100—140° (CLAISEN, *A.* **297**, 67). — Weiße Nadeln und Prismen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 187° unter Zersetzung und Gasentwicklung (C.).

Glykoseureid $C_7H_{14}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glykose und Harnstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure bei 50° (SCHOORL, *R.* **19**, 399; **22**, 35). — Dicke Krystalle (aus Wasser oder wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 207° (unter Zersetzung und Gasentwicklung). D^{25}: 1,48. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methylalkohol

und absolutem Alkohol; 100 Tle. Methylalkohol lösen bei 25° 0,215 Tle., 100 Tle. absoluter Alkohol 0,042 Tle., 100 Tle. 85,6%iger Alkohol 0,727 Tle. Unlöslich in Äther und Petroläther. n_D: ca. 1,56. $[\alpha]_D^{15}$: —23,5° (1 g in 10 ccm wäßr. Lösung). Molekulare Verbrennungswärme: 8307 Cal. — Natriumhypobromit bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsame Stickstoffentwicklung. FEHLINGsche Lösung wird erst bei längerem Erhitzen nach zuvor erfolgter Spaltung des Ureids reduziert. Verdünnte Säuren hydrolysieren, doch ist die Zersetzung nur eine partielle und führt zu derselben Gleichgewichtsgrenze wie die Bildung des Ureids aus Glykose und Harnstoff; siedendes Wasser wirkt gleichfalls hydrolysierend. Konz. Schwefelsäure reagiert unter schwacher Temperaturerhöhung und liefert einen farblosen rechtsdrehenden Schwefelsäureester, der ein lösliches Bariumsalz gibt. Durch Einw. von gasförmigem Stickstofftrioxyd auf die wäßr. Glykoseureid-Lösung bei 0° erfolgt Spaltung in Glykose, Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasser. 20%ige Natronlauge liefert beim Kochen mit einer 1,25%igen wäßr. Lösung des Glykoseureids erst nach einiger Zeit eine kanariengelbe Färbung. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt starke Ammoniakentwicklung auf. Cuprihydroxyd wird zu einer tiefblauen Flüssigkeit gelöst. Glykoseureid wird in wäßr. Lösung durch neutrales oder basisches Bleiacetat nicht gefällt. Die Acetylierung sowohl bei Gegenwart von Zinkchlorid wie auch von Natriumacetat ergibt das gleiche Pentaacetylderivat (s. u.), Benzoylierung liefert ein Tetrabenzoylderivat (s. u.). Essigsaures Phenylhydrazin bewirkt erst nach längerem Kochen Osazonbildung, da vorher Spaltung des Ureids in Glykose und Harnstoff erfolgen muß. Glucoseureid ist nicht gärfähig (SCH.).

Physiologisches Verhalten: P. MAYER, *Bio. Z.* **17**, 145.

Pentaacetylderivat $C_{17}H_{24}O_{11}N_2 = C_7H_9O_6N_2(CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Acetylierung von Glykoseureid mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid oder Natriumacetat (SCHOORL, *R.* **22**, 58). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 200°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. — Reagiert mit Salpetersäure und mit Natriumhypobromit nicht. Erhitzen mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° ist ohne Einw.

Tetrabenzoylderivat $C_{35}H_{30}O_{10}N_2 = C_7H_{10}O_6N_2(CO\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Benzoylierung des Glykoseureids (SCHOORL, *R.* **22**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117°.

Mannoseureid $C_{13}H_{24}O_{11}N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH{:}N\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Mannose und Harnstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure bei 50° (SCHOORL, *R.* **22**, 69). — Krystalle. Schmilzt bei 188° ohne Gasentwicklung. α_D^{20}: —45,8° (0,2 g in 10 ccm wäßr. Lösung). — Reduziert ziemlich stark die BARFOEDsche Lösung (eine Lösung von 7% Kupferacetat und 1% Essigsäure). Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Hydrazon.

Galaktoseureid $C_7H_{14}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Galaktose und Harnstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure bei 50° (SCHOORL, *R.* **22**, 68). — Weißes amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: +15° (0,4896 g in 11 ccm wäßr. Lösung).

Harnstoffderivate von Monocarbonsäuren.

Monoformylharnstoff, Formureid $C_2H_4O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Harnstoff mit höchst konz. Ameisensäure (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER, *Z.* **1868**, **300**; *J.* **1868**, **687**). — Krystalle. F: 168—169° (GORSKI, *B.* **29**, 2046). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, absolutem Alkohol, leichter in heißem (SCH., M., GEU.). Molekulare Verbrennungswärme: 207,8 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 92). — Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und Cyanwasserstoff und hinterläßt ein Gemenge von Cyanursäure und Kohle (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER). Zerfällt schon beim Verdunsten der wäßr. Lösung über Schwefelsäure in Ameisensäure und Harnstoff (Go.). Beim Erhitzen mit Malonsäure und Eisessig entsteht Formylmalonursäure $OHC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 205) (Go.); analog verhalten sich Oxalsäure, Bernsteinsäure usw. (Go.). — $HgC_2H_2O_2N_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten aus 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff, Quecksilberchlorid und 1 Mol.-Gew. Kalilauge (MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 573).

Monoacetylharnstoff $C_3H_6O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Harnstoff durch Acetylchlorid (ZININ, *A.* **92**, 405; MOLDENHAUER, *A.* **94**, 100) oder besser durch Essigsäureanhydrid (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 235). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf unter Äther befindliches Kupfercyanamid (MERTENS, *J. pr.* [2] **17**, 16). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Ligroinlösung von Acetylisocyansäure $CH_3\cdot CO\cdot N{:}CO$ (SCHOLL, *B.* **23**, 3513). Beim Erhitzen von Acetylurethan mit wäßr. Ammoniak oder mit Acetamid (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 364, 367). Bei der Einw. von Acetylurethan auf Harnstoff, neben Acetylbiuret $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ und Dioxo-methyltetrahydrotriazin $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \\ \dot{} \qquad\quad \ddot{} \\ NH\cdot CO\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (OSTROGOVICH, *C.* **1897** II,

897). Aus Methyluracil $\begin{matrix} NH \cdot CO \cdot CH \\ CO \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3588) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte (BEHREND, *A.* **229**, 29; B., DIETRICH, *A.* **309**, 275; B., GRÜNEWALD, *A.* **323**, 186; vgl. B., OSTEN, *A.* **343**, 151). Durch Oxydation von Brom-methyluracil $\begin{matrix} NH-CO \cdot CBr \\ CO-NH \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3588), Nitro-methyluracil $\begin{matrix} NH-CO-C \cdot NO_2 \\ CO-NH-C \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3588) oder Amino-methyluracil (Syst. No. 3616) mit $KMnO_4$ (OFFE, *A.* **353**, 272, 274, 276). — Vierseitige Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219° (Y., CL.), 216—217° (B., G.). Löslich in 10 Tln. kochendem, in ungefähr 100 Tln. kaltem Alkohol (Z.). In heißem Wasser leichter löslich als in Alkohol (ZI.). Molekulare Verbrennungswärme: 361,1 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 94). — Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure (Z.). Entwickelt bei Behandlung mit höchst konz. Salpetersäure CO_2 und N_2O (FRANCHIMONT, *R.* **6**, 215). Liefert beim Erhitzen mit Guanidincarbonat die Verbindung $HN[CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2$ (Syst. No. 207) (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **27**, 157). — $Hg_3(C_3H_3O_2N_2)_2$. Niederschlag (MATIGNON).

Mono-[chloracetyl]-harnstoff $C_3H_5O_2N_2Cl = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Harnstoff und Chloracetylchlorid (TOMMASI, *C. r.* **76**, 640; *Bl.* [2] **19**, 243; *J.* **1873**, 747). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in heißem 40%igem Alkohol (T.). — Beginnt bei 160° sich zu zersetzen (T.). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumrhodanid in wäßr. Lösung Pseudothiohydantoin $\begin{matrix} NH-CO-CH_2 \\ HN:C\text{———}S \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) und CO_2; in alkoholischer Lösung entsteht neben Pseudothiohydantoin auch Allophansäureäthylester $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und Pseudothiohydantoincarbonsäureamid $\begin{matrix} H_2N \cdot CO \cdot N-CO-CH_2 \\ HN:C\text{———}S \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (FRERICHS, *Ar.* **237**, 313, 321; vgl. FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **238**, 319). Liefert beim Erhitzen mit einer alkoholischen Selencyankaliumlösung Selencyanacetylharnstoff (Syst. No. 220) (FRERICHS, *Ar.* **241**, 180). Durch Einw. aromatischer Amine bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur entstehen aromatische Glycinylderivate des Harnstoffes $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot Aryl$ (Syst. No. 1646) und bei höherer Temperatur, soweit primäre Amine zur Verwendung gelangen, unter Abspaltung von Ammoniak aromatische β-Hydantoine $\begin{matrix} NH-CO-N \cdot Aryl \\ CO\text{———}CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 333).

Mono-[trichloracetyl]-harnstoff $C_3H_3O_2N_2Cl_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff $H_2N \cdot CO \cdot NH_2 + CCl_3 \cdot CO_2H$ mit Phosphorpentoxyd (CLERMONT, *C. r.* **78**, 848; *A. ch.* [5] **2**, 420; *J.* **1874**, 798). Aus Harnstoff und Trichloracetylchlorid (CLERMONT; MELDOLA, TOMMASI, *Soc.* **27**, 404; *J.* **1874**, 799). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° unter teilweiser Sublimation und Zersetzung (M., T.). Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in siedendem (CL.). — Die wäßr. Lösung wird durch Mercurinitrat gefällt (M., T.).

Mono-[bromacetyl]-harnstoff $C_3H_5O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Bromacetylbromid und Harnstoff (BAEYER, *A.* **130**, 156). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, wird aber von kochendem Wasser zersetzt (B.). Leichter löslich in verdünnten Säuren. — Gibt beim Erhitzen mit viel alkoholischem Ammoniak Hydantoin $\begin{matrix} NH-CO-NH \\ CO\text{———}CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (BAEYER, *A.* **130**, 158; *B.* **8**, 612); mit wenig alkoholischem Ammoniak entsteht wesentlich Diglykolamidsäurediureid $NH(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ (Syst. No. 364) (MULDER, *B.* **5**, 1012; **6**, 1015). Mit wäßr. Ammoniak entstehen andere Produkte (MULDER, *B.* **6**, 1018).

Mono-[tribromacetyl]-harnstoff $C_3H_3O_2N_2Br_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_3$. *B.* Beim Stehen einer wäßr. Lösung von Dibrombarbitursäure $\begin{matrix} NH-CO-CBr_2 \\ CO-NH-CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3615) mit Brom (BAEYER, *A.* **130**, 149). Bei der Einw. von Barytwasser auf Dibrombarbitursäure (BAEYER). — Nadeln oder Blättchen. F: 158° (BEHREND, *A.* **236**, 64). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (BA.). — Entwickelt beim Kochen mit Wasser Bromoform (BA.). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Kohlendioxyd, Harnstoff und Bromoform; beim Kochen mit Ammoniak werden Bromoform und Biuret gebildet (BA.). — $2C_3H_3O_2N_2Br_3 + Ba(OH)_2 + xH_2O$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tribromacetylharnstoff in Barytwasser im Vakuum (BA.). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bromoform.

N-[Chlormethyl]-N'-[chloracetyl]-harnstoff $C_4H_6O_2N_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetamid $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$ mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* **18**, 2735). — F: 180°. Schwer löslich. — Zerfällt beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien in Formaldehyd, Chloressigsäure (resp. Glykolsäure), Salzsäure, Kohlensäure und Ammoniak.

Pentaacetylderivat des Glykoseureids $C_{17}H_{24}O_{11}N_2 = C_7H_9O_6N_2(CO \cdot CH_3)_5$ siehe bei Glykoseureid, S. 61.

N.N'-Diacetyl-harnstoff $C_5H_8O_3N_2 = CO(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Acetylchlorid, Acetonitril, Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff und Ammoniumchlorid, beim Erhitzen von Acetamid mit Kohlenoxychlorid auf 50° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 63). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Knallquecksilber in Ligroin-Lösung (SCHOLL, *B.* **23**, 3515). Aus Acetylisocyansäure $CH_3 \cdot CO \cdot N{:}CO$ und Acetamid (SCHOLL, *B.* **23**, 3515). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (SCHOLL). Sublimiert unzersetzt (SCHM.). Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (SCHM.). — Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Ammoniak und Essigsäure und bei längerem Kochen mit Alkalien in Kohlendioxyd und Acetamid (SCHM.).

Über eine Verbindung $C_5H_2O_3N_2Cl_6$, die von CH. CLOËZ (*A. ch.* [6] **9**, 219) als Bis-trichloracetyl-harnstoff beschrieben wurde, vgl. bei Harnstoff, S. 59.

Mono-[α-brom-propionyl]-harnstoff $C_4H_7O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionylbromid und Harnstoff in Gegenwart von Äther (FRERICHS, *Ar.* **241**, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (F.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig (F.). — Gibt beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung den α-Anilino-propionyl-harnstoff $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$, beim Erhitzen mit Anilin ohne Lösungsmittel auf 160° das Methyl-phenyl-hydantoin $\begin{array}{l} NH-CO-N \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} CH \cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3587) (FRERICHS, HOLLMANN, *Ar.* **243**, 686); analog wirken andere primäre Arylamine (F., H.).

Monobutyryl-harnstoff $C_5H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrylchlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* **94**, 101). — Blättchen. F: 176°.

Mono-[α-brom-butyryl]-harnstoff $C_5H_9O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Physiologische Wirkung: v. D. ECKHOUT, *A. Pth.* **57**, 347.

Mono-[α-brom-isobutyryl]-harnstoff $C_5H_9O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. Physiologische Wirkung: v. D. E., *A. Pth.* **57**, 347.

Mono-n-valeryl-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Physiologische Wirkung: v. D. E., *A. Pth.* **57**, 346.

Mono-[α-brom-n-valeryl]-harnstoff $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Physiologische Wirkung: v. D. E., *A. Pth.* **57**, 346.

Mono-[methyläthylacetyl]-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylmalonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid (GEBR. VON NIESSEN, D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 812; E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 367). — Nadeln (aus Wasser). F: 178,5° (korr.). Löslich in 26 Tln. heißem Wasser (v. N.; E. F., D.).

Mono-[methyläthylbromacetyl]-harnstoff $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Physiologische Wirkung: v. D. ECKHOUT, *A. Pth.* **57**, 347.

Monoisovaleryl-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleriansäurechlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* **94**, 102). — Mikroskopische Säulen (aus Alkohol). F: 191°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Physiologische Wirkung: v. D. E., *A. Pth.* **57**, 347.

Mono-[α-chlor-isovaleryl]-harnstoff $C_6H_{11}O_2N_2Cl = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Harnstoff und α-Chlor-isovaleriansäure-bromid oder -chlorid (KNOLL & Co., D. R. P. 191386; *C.* **1908** I, 686). — Krystalle (aus Toluol oder Wasser). F: 139°. — Wirkt schlaferregend. Physiologische Wirkung: v. D. E., *A. Pth.* **57**, 346.

Mono-[α-brom-isovaleryl]-harnstoff $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäurebromid oder -chlorid und Harnstoff (KNOLL & Co., D. R. P. 185962; *C.* **1907** II, 655). — Blättchen (aus Toluol) (K.). Schmilzt bei 154° nach vorherigem Erweichen (ZERNIK, *C.* **1907** II, 2070). Sublimiert beim Erhitzen (Z.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Alkalien, sehr wenig in kaltem Wasser (Z.). Löslich in 10%iger Natronlauge (SAAM, *P. C. H.* **48**, 143). — Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Dimethylacrylsäureureid $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}C(CH_3)_2$ (Z., *C.* **1908** II, 1697). Hypnotische Wirkung: v. D. ECKHOUT, *A. Pth.* **57**, 339. Wird als Schlafmittel unter dem Namen „Bromural" in den Handel gebracht (ZERNIK, *C.* **1907** II, 2070; SAAM, *P. C. H.* **48**, 143; RABOW, *Ch. Z.* **33**, 395.

Mono-[α-jod-isovaleryl]-harnstoff $C_6H_{11}O_2N_2I = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHI\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Chlor- oder α-Brom-isovaleryl-harnstoff durch Alkalijodid oder Erdalkalijodid (KNOLL & Co., D. R. P. 197648; *C.* **1908** I, 1811; II, 1460). — Blättchen (aus Alkohol) (K.). Schmilzt bei 180—181° nach vorherigem Sintern (ZERNIK, *C.* **1908** II, 1697). So gut wie unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Äther, leichter in Benzol, leicht in Alkohol (Z.). Löslich in verdünnter Natronlauge (Z.). — Färbt sich am Licht bald braun bezw. rötlich (Z.). Spaltet beim Erhitzen mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Natronlauge Jod ab (Z.). Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Kaliumjodid und Dimethylacrylsäureureid (Z.). — Physiologische Wirkung: v. D. EECKHOUT, *A. Pth.* **57**, 346; ZERNIK, *C.* **1908** II, 1697). — Pharmazeutische Verwendung: ERNERT, *P. C. H.* **49**, 873. Befindet sich im Handel unter dem Namen „Jodival" (KNOLL).

Mono-[diäthylacetyl]-harnstoff $C_7H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylmalonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid (GEBR. VON NIESSEN, D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 812; E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 365). Man leitet Phosgen unter Kühlung in eine Lösung von Diäthylmalonsäure und Harnstoff in Pyridin und erhitzt die Lösung zunächst auf dem Wasserbade und dann auf 110° (EINHORN, *A.* **359**, 159). Aus Diäthylmalonsäure, Harnstoff und rauchender Schwefelsäure (E. F., D., *A.* **335**, 364). Aus dem Monoureid der Diäthylmalonsäure $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$ beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd (GEBR. VON NIESSEN, D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 812; E. F., D., *A.* **335**, 364). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 207,5° (korr.) (v. N.). Löslich in 120 Tln. heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (E. F., D.). Unlöslich in Alkalien (E. F., D.). — Wird durch Salzsäure in Harnstoff und Diäthylessigsäure gespalten (E. F., D.).

Mono-[dipropylacetyl]-harnstoff $C_9H_{18}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dipropylmalonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid (GEBR. VON NIESSEN, D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 812; E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 367). Aus Dipropylmalonsäure, Harnstoff und rauchender Schwefelsäure, neben dem Ureid der Dipropylmalonsäure (E. F., D., *A.* **335**, 336, 367). Aus dem Monoureid der Dipropylmalonsäure $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$ beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd (GEBR. v. N., D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 812; E. F., D., *A.* **335**, 363). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 192,5° (korr.). Löslich in 520 Tln. heißem Wasser.

Mono-[trichloracryloyl]-harnstoff, Trichloracrylsäureureid $C_4H_3O_2N_2Cl_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CCl{:}CCl_2$. *B.* Man erhitzt das Produkt der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Trichloracrylsäure mit Harnstoff auf 120° (FRITSCH, *A.* **297**, 318). — Sternförmig gruppierte Nadeln. F: 165°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol.

Mono-[α-chlor-crotonoyl]-harnstoff, α-Chlor-crotonsäure-ureid $C_5H_7O_2N_2Cl = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CCl{:}CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben Butyrchloralbiuret (Syst. No. 223), beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Butyrchloralcyanhydrin $CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CN$ und Harnstoff auf 105—110°; man kocht die Schmelze mit Wasser aus, wobei das Butyrchloralbiuret ungelöst bleibt, läßt die Lösung 24 Stunden stehen und dampft nach dem Filtrieren bis zur Bildung einer Krystallhaut ein (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1489; P., LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2349). — Scheidet sich aus wäßr. Lösung in Täfelchen, die bei 224° bis 225° unter Zersetzung schmelzen, ab; aus alkoholischen Lösungen krystallisieren daneben leichter lösliche, flache Prismen, die unter Zersetzung bei 194° schmelzen (P., L.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (P., L.). Zerfällt beim Schmelzen in Chlorwasserstoff und Äthylidenhydantoin $\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C{:}CH\cdot CH_3 \\ CO\text{——}NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3588) (P., L.).

Mono-[dimethylacryloyl]-harnstoff, Dimethylacrylsäureureid $C_6H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom- oder α-Jod-isovaleryl-harnstoff mit alkoholischer Kalilauge (ZERNIK, *C.* **1908** II, 1697). — Weiße Krystalle (aus Wasser). F: 216—217°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

Harnstoffderivate von Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-monoureid, Oxalureidsäure, Oxalursäure $C_3H_4O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *V.* Zur Frage des Vorkommens von oxalursaurem Ammonium im normalen menschlichen und tierischen Harn vgl.: SCHUNCK, *J.* **1866**, 749; SALKOWSKI, *H.* **29**, 448; LUZATTO, *H.* **37**, 225. — *B.* Beim Erwärmen von Parabansäure mit Alkalien (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **26**, 287). Beim Hinzufügen von Kaliumcarbonatlösung zu einer wenig Blausäure enthaltenden wäßr. Lösung von Alloxan bis zur schwach alkalischen Reaktion, neben Dialursäure (Syst. No. 3637) (STRECKER, *A.* **113**, 53; vgl. dazu MENSCHUTKIN, *A.* **172**, 92). Bei

der Einw. von Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung auf Methyluracil $\overset{\text{NH·CO·NH}}{\underset{\cdot}{}}$ $CH_3 \cdot C : CH \cdot CO$ (BEHREND, DIETRICH, *A.* **309**, 275; BEH., GRÜNEWALD, *A.* **323**, 186). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung auf α- und β-Trioxydihydromethyluracil (Syst. No. 3637) (BEH., OSTEN, *A.* **343**, 135, 148). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf C-Acet-allantursäure (Syst. No. 3637) (BEH., BEER, *A.* **362**, 121). — Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (LIEBIG, WÖHLER; BEHREND, DIETRICH). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 207,7 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 112). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 287; TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 713. — Oxalursäure zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff (L., W.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 200° wird sie in Parabansäure verwandelt (GRIMAUX, *A. ch.* [5] **11**, 367). — Oxalursäure wird im Tierkörper zu Oxalsäure umgewandelt und vollständig oxydiert (LUZATTO, *H.* **37**, 242).

$NH_4C_3H_3O_4N_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (LIEBIG, WÖHLER). Molekulare Verbrennungswärme: 275,2 Cal. (MATIGNON). — $NaC_3H_3O_4N_2$. Warzen. In Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz (WAAGE, *A.* **118**, 302). — $KC_3H_3O_4N_2 + H_2O$. Rhombisch bipyramidale (JEROFEJEW, *A.* **172**, 91) Krystalle (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei (MENSCHUTKIN, *A.* **172**, 90). Nach BEHREND und DIETRICH (*A.* **309**, 276) ist der Krystallwassergehalt schwankend. Schwer löslich in Wasser (ME.). Zersetzt sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 232° und 247° (BEH., GRÜNEWALD, *A.* **323**, 186; BEH., OFFE, *A.* **353**, 271). Hinterläßt beim Glühen Kaliumcyanid und Kaliumcarbonat (ME., *A.* **172**, 90). — $AgC_3H_3O_4N_2$. Nadeln (aus Wasser) (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **26**, 288). — $Ca(C_3H_3O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 483 Tln. Wasser von 15°, in 20 Tln. kochendem Wasser (WAAGE, *A.* **118**, 302). — $CaC_3H_2O_4N_2 + H_2O$. *B.* Aus oxalursaurem Kalium, 1 Mol.-Gew. Chlorcalcium und 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in wäßr. Lösung (MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 574). Krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_3H_3O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 633 Tln. Wasser von 9°, in 55 Tln. kochendem Wasser (WAAGE).

Oxalsäure-äthylester-ureid, Oxalursäure-äthylester $C_5H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäureäthylesterchlorid und überschüssigem Harnstoff (HENRY, *B.* **4**, 644). Aus oxalursaurem Silber und Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (GRIMAUX, *Bl.* [2] **21**, 157). Beim Kochen von oxalursaurem Silber mit Äthylbromid oder Äthyljodid in absolutem Alkohol (SALOMON, *B.* **9**, 374). — Nädelchen (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 177—178° (S.). Ziemlich löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (H.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Versetzen der wäßr. Lösung mit Barytwasser in Alkohol, Oxalsäure und Harnstoff (S.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht Oxalursäureamid (H.; S.). Versetzt man eine Lösung des Esters in heißem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und dann mit Silbernitrat, so entsteht ein dicker gelatinöser Niederschlag von parabansaurem Silber (S.).

Oxamidsäure-ureid, Oxalursäure-amid, Oxalan $C_3H_5O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalursäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (SALOMON, *B.* **9**, 375). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamidsäureäthylester (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **9**, 143). Beim Versetzen einer verdünnten blausäurehaltigen Lösung von Alloxan mit Ammoniak, neben dialursaurem Ammonium (SCHISCHKOW, ROSING, *A.* **106**, 255; STRECKER, *A.* **113**, 48; vgl. SCHENCK, *B.* **38**, 459). Bei der Oxydation von Leim und Hühnereiweiß mit Calciumpermanganat (SEEMANN, *H.* **44**, 244). — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser (SCHI., R.; C.). Löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure und ist daraus durch Wasser fällbar (STR.; C.). — Gibt beim trocknen Erhitzen Wasser, Ammoniak, Cyansäure, Cyanursäure und Biuret (SCHENCK). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf Wasserbadtemperatur (SCHENCK). Löst sich in kalter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und Bildung von oxalursaurem Kalium (STR.). Zerfällt beim Erwärmen mit starkem Ammoniak in Oxamidsäure, Harnstoff und Oxalsäure (SCHENCK).

Oxalsäure-diureid-dioxim $C_4H_8O_4N_6 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediamidoxim (Bd. II, S. 557) in salzsaurer Lösung mit einer konz. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanat (ZINKEISEN, *B.* **22**, 2952). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 191—192°. Unlöslich in kaltem Wasser, in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

Formyl-oxalursäure $C_4H_4O_5N_2 = OHC \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäure und 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff in Eisessig auf dem Wasserbade (v. GORSKI, *B.* **29**, 2048). Durch Oxydation von Isobarbitursäure $OC\!<\!\begin{smallmatrix}NH \cdot CO\\NH \cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 3615) in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ in der Kälte (BEHREND, OFFE, *A.* **353**, 279). Bei der

Oxydation von Nitrouracil $OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CH\end{matrix}>C\cdot NO_2$ (Syst. No. 3588) (B., O., *A.* **353**, 281), sowie von salzsaurem Aminouracil (Syst. No. 3615) mit $KMnO_4$ (B., O., *A.* **353**, 282). — Nadeln mit 3 Mol. Wasser (aus Wasser). Schmilzt bei 175° unter Zersetzung (v. G.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol (v. G.). — Zerfällt oberhalb 115° in Kohlenoxyd, Cyanursäure und Wasser (v. G.). — $KC_4H_3O_5N_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 208,5°. Unlöslich in Alkohol. Wird durch siedendes Wasser oder heiße Alkalien in Oxalursäure und Ameisensäure zersetzt (B., O.). — $AgC_4H_3O_5N_2$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei längerem Erhitzen auf 60—65° (v. G.). — $BaC_4H_2O_5N_2$. Niederschlag. Ziemlich wenig löslich in Wasser (v. G.).

Acetyl-oxalursäure $C_5H_6O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von *α*- und *β*-Trioxydihydromethyluracil $\begin{matrix}NH\text{——}CO\text{——}NH\\CH_3\cdot C(OH)\cdot C(OH)_2\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3637) in wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat bei 30° in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (BEHREND, OSTEN, *A.* **343**, 134, 146; BEH., BEER, *A.* **362**, 117, 119). Bei der Oxydation von Brommethyluracil $OC<\begin{matrix}NH\text{——}CO\\NH\cdot C(CH_3)\end{matrix}>CBr$ (Syst. No. 3588) in Kalilauge mit $KMnO_4$ (BEH., OFFE, *A.* **353**, 270). Bei der Oxydation von Nitromethyluracil in siedendem Wasser mit $KMnO_4$ (BEH., OFFE, *A.* **353**, 274). Bei der Oxydation von salzsaurem Aminomethyluracil (Syst. No. 3616) mit $KMnO_4$ (BEH., OFFE, *A.* **353**, 277). — Ist nur in Form von Salzen bekannt. — Saures Kaliumsalz $KC_5H_5O_5N_2 + C_5H_6O_5N_2$. *B.* Aus dem neutralen acetyloxalursauren Kalium in Wasser mittels Salzsäure (BEH., BEER, *A.* **362**, 118). F: 201°. Gibt in wäßr. Suspension mit Kaliumdicarbonat das neutrale acetyloxalursaure Kalium. — Neutrales Kaliumsalz $KC_5H_5O_5N_2 + 2H_2O$. Krystalle. F: 214—216° (BEH., BEER), 216—223° (BEH., OF.). Geht im Exsiccator über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 120° in das sehr hygroskopische wasserfreie Salz über (BEH., BEER). Wird beim Eindampfen seiner wäßr. Lösung sowie beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge in Acetylharnstoff und Oxalsäure gespalten (BEH., OFFE, *A.* **353**, 273).

Malonsäure-äthylester-ureid, Malonureidsäure-äthylester, Malonursäure-äthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Malonsäureäthylesterchlorid und 2 Mol.-Gew. Harnstoff (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 193447; *C.* **1908** I, 1000). — Prismen (aus Wasser). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt mit Natronlauge Barbitursäure.

Malonsäure-amid-ureid, Malonursäure-amid $C_4H_7O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäure und 2 Mol.-Gew. Harnstoff mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid, neben anderen Produkten (WOOD, ANDERSON, *Soc.* **95**, 981). — Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — Beim Kochen mit doppeltnormaler Natronlauge entsteht barbitursaures Natrium.

Malonsäure-ureid-nitril, Malonursäure-nitril, Cyanacetyl-harnstoff $C_4H_5O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Cyanacetylchlorid und Harnstoff (MULDER, *B.* **12**, 466). Man löst Cyanessigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid unter Erwärmen und fügt nach dem Erkalten die dreifache Gewichtsmenge Harnstoff hinzu (W. TRAUBE, *B.* **33**, 1380). Durch Zutropfen von 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid zu einem Gemisch von 6 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. Cyanessigsäure (W. T., *B.* **33**, 3043). Aus 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure und 1 Mol.-Gew. Harnstoff in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (BAUM, *B.* **41**, 530; BAYER & Co., D. R. P. 175415; *C.* **1906** II, 1590). — Krystalle (aus Wasser). F: 209° (W. TR., *B.* **33**, 1381), 212° (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 741). Wenig löslich in Wasser und Alkohol (M.). — Beim Behandeln mit 33%iger Natronlauge (W. TR., *B.* **33**, 1381; D. R. P. 117922; *C.* **1901** I, 547), sowie beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (WOOD, ANDERSON, *Soc.* **95**, 980) entsteht 2.6-Dioxo-4-imino-hexahydropyrimidin $OC<\begin{matrix}NH\cdot C(:NH)\\NH\text{——}CO\end{matrix}>CH_2$ (W., A.). Wird durch Salzsäure in Cyanessigsäure und Harnstoff gespalten (W., A.). Gibt mit Natriumnitrit in siedendem Wasser die Natriumverbindung des Isonitrosocyanacetylharnstoffs $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$ (CONRAD, SCHULZE). Liefert mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Natronlauge in wäßr. Lösung die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{————————————}C\cdot OH\\C[:C(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]\text{—}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 1458) (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129).

Nitromalonsäure-ureid-nitril, [Nitro-cyanacetyl]-harnstoff $C_4H_4O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NO_2)\cdot CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation von Isonitroso-

cyanacetylharnstoff in wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 741). — Ist nur in Form von Salzen bekannt. — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser). — $AgC_4H_3O_4N_4$. Krystalle (aus Wasser).

N-Formyl-malonursäure $C_5H_6O_5N_2$ = $OHC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 9-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure und Eisessig auf dem Wasserbade (v. GORSKI, *B.* **29**, 2046). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 189—190° unter Aufschäumen. Schwer löslich in siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol. — Spaltet beim Kochen mit Kalilauge Ameisensäure ab. — $AgC_5H_5O_5N_2$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_5H_5O_5N_2)_2$. Niederschlag.

Bernsteinsäure-monoureid, Succinureidsäure, Succinursäure $C_5H_8O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Harnstoff und Bernsteinsäureanhydrid auf 120—130° (PIKE, *B.* **6**, 1104). — Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 203—205° (P., *B.* **6**, 1105), bei 211—211,5° (DUNLAP, *Am.* **18**, 336). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich löslich in heißem Wasser und in Eisessig (P.). In jedem Verhältnis und unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 375). — Zerfällt bei der Destillation in Succinimid, Kohlendioxyd und Ammoniak (D.).

Bernsteinsäure-diureid, Succinyldiharnstoff $C_6H_{10}O_4N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Harnstoff mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid auf 60—70° (CONRAD, *J. pr.* [2] **9**, 301). — Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Kohlensäure, Ammoniak und Bernsteinsäure.

Bernsteinsäure-diureid-dioxim $C_6H_{12}O_4N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Succindiamiddioxim (Bd. II, S. 617) und Kaliumcyanat in konz. wäßr. Lösung (SEMBRITZKI, *B.* **22**, 2963). — Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser (aus Wasser). Verliert bei 100—105° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 163,5° unter Zersetzung. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Leicht löslich in Säuren.

N-Formyl-succinursäure $C_6H_8O_5N_2$=$OHC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure und 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff in Eisessig auf dem Wasserbade (v. GORSKI, *B.* **29**, 2047). — Krystalle (aus Wasser). F: 136—138°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme. — $AgC_6H_7O_5N_2$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser.

N-Formyl-succinursäure-methylester $C_7H_{10}O_5N_2$=$OHC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von formylsuccinursaurem Silber mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (v. GORSKI, *B.* **29**, 2047). — Nadeln (aus Äther). F: 63—65°.

Äthylmalonsäure-äthylester-ureid, Äthylmalonursäure-äthylester $C_8H_{14}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmalonsäureäthylesterchlorid und Harnstoff (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 193447; *C.* **1908** I, 1000). — F: 133°. In Wasser schwer löslich. — Gibt beim Erhitzen mit Sodalösung C-Äthyl-barbitursäure $OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3617).

Äthylmalonsäure-ureid-nitril, Äthylmalonursäure-nitril, [α-Cyan-butyryl]-harnstoff $C_6H_9O_2N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus α-Cyan-buttersäure und Harnstoff (JOHNSON, JOHNS, *C.* **1906** I, 1890). — Krystalle (aus Wasser). F: 181°. — Geht bei der Einw. von 33%iger Natronlauge in 2.6-Dioxo-4-imino-5-äthyl-hexahydropyrimidin $OC<\begin{matrix}NH\cdot C(:NH)\\NH\text{———}CO\end{matrix}>CH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3617) über.

Diäthylmalonsäure-monoureid, Diäthylmalonursäure $C_8H_{14}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Tln. Diäthylmalonsäure, 1 Tl. Harnstoff und 4 Tln. rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt unter Kühlung auf —15° (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 362; GEBR. VON NIESSEN, D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 812). Beim Eintropfen von Diäthylmalonylchlorid in eine gekühlte Lösung von Harnstoff in Pyridin (EINHORN, *A.* **359**, 158). Beim Erwärmen von [Diäthylcyanacetyl]-harnstoff mit starker Schwefelsäure, neben Diäthylmalonursäureamid und C.C-Diäthyl-barbitursäure (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 338). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 159° (E.), 162° (korr.) (E. F., D.), 163° (C., Z.). Schwer löslich in kaltem Wasser (GEBR. v. N.). Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak (E. F., D.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und [Diäthylacetyl]-harnstoff (E. F., D.).

Diäthylmalonsäure-methylester-ureid, Diäthylmalonursäure-methylester $C_9H_{16}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylmalonsäuremethylesterchlorid und Harnstoff (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 193447; *C.* **1908** I, 1000). — F: 115°. Schwer löslich in Wasser. — Wird durch alkalische Mittel, z. B. Trinatriumphosphat in C.C-Diäthyl-barbitursäure übergeführt.

Diäthylmalonsäure-äthylester-ureid, Diäthylmalonursäure-äthylester] $C_{10}H_{18}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylmalonsäureäthylesterchlorid und Harnstoff (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 193447; *C.* **1908** I, 1000). — F: 85°. Schwer löslich in Wasser. — Wird durch alkalische Mittel, z. B. konz. wäßr. Ammoniak in C.C-Diäthylbarbitursäure übergeführt.

Diäthylmalonsäure-amid-ureid, Diäthylmalonursäure-amid $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Als Hauptprodukt neben C.C-Diäthyl-barbitursäure und Diäthylmalonursäure beim Erwärmen von [Diäthylcyanacetyl]-harnstoff mit starker Schwefelsäure (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 337; MERCK, D. R. P. 162280; *C.* **1905** II, 725). — Prismen (aus Wasser). F: 199° (C., Z.; M.). Löslich in siedendem Wasser (M.), schwer löslich in Alkohol und Äther (C., Z.). — Gibt beim Erhitzen mit Säuren C.C-Diäthyl-barbitursäure (MERCK; D. R. P. 174178; *C.* **1906** II, 1371).

Diäthylmalonsäure-ureid-nitril, Diäthylmalonursäure-nitril, [Diäthyl-cyan-acetyl]-harnstoff $C_8H_{13}O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$. *B.* Aus Diäthylcyanessigsäureäthylester, Harnstoff und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 336; MERCK, D. R. P. 156383; *C.* **1905** I, 54). — Prismen oder Nadeln. F: 118° (C., Z.; M.). Leicht löslich in siedendem Wasser (C., Z.), Alkohol und Äther (C., Z.; M.). Löslich in 200 Tln. Wasser von 20° (C., Z.). — Bei Erhitzen mit starker Schwefelsäure oder mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade entstehen C.C-Diäthyl-barbitursäure, Diäthylmalonursäureamid und Diäthylmalonursäure (C., Z., *A.* **340**, 337; M., D. R. P. 165225; *C.* **1905** II, 1756; M., D. R. P. 162280; *C.* **1905** II, 725). Mit Natriumäthylat entsteht bei 50—60° Diäthylbarbitursäure-monoimid $\begin{matrix} NH-CO-NH \\ NH:C\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO \end{matrix}$ (C., Z., *A.* **340**, 336), mit Natriumäthylat oder alkoholischer Natronlauge bei 120° Diäthylcyanacetamid (C., Z., *A.* **340**, 339).

Dipropylmalonsäure-monoureid, Dipropylmalonursäure $C_{10}H_{18}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Tln. Dipropylmalonsäure, 1 Tl. Harnstoff und 4 Tln. rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt unter Kühlung auf —15°, neben Dipropylacetyl-harnstoff (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 363; GEBR. VON NIESSEN, D. R. P. 144431; *C.* **1903** II, 812). — Krystallinisch. Schmilzt bei ca. 146° (GEBR. v. N.), ca. 147° (korr.) (E. F., D.) und zerfällt dabei in Kohlendioxyd und Dipropylacetyl-harnstoff (GEBR. v. N.; E. F., D.).

Dipropylmalonsäure-amid-ureid, Dipropylmalonursäure-amid $C_{10}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von [Dipropylcyanacetyl]-harnstoff mit starker Schwefelsäure, neben C.C-Dipropyl-barbitursäure (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 342). — Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). F: 207°.

Dipropylmalonsäure-ureid-nitril, Dipropylmalonursäure-nitril, [Dipropyl-cyan-acetyl]-harnstoff $C_{10}H_{17}O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Dipropylcyanessigsäureäthylester, Harnstoff und Natriumäthylat in Alkohol bei Zimmertemperatur (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 341; MERCK, D. R. P. 156383; *C.* **1905** I, 54). — Prismen (aus Alkohol). F: 101° (M.; C., Z.). — Liefert beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure Dipropylmalonursäureamid und C.C-Dipropyl-barbitursäure (C., Z.). Mit Natriumäthylat entsteht bei 50—80° Dipropylbarbitursäure-monoimid $\begin{matrix} NH-CO-NH \\ CO\cdot C(C_3H_7)_2\cdot C:HN \end{matrix}$ (C., Z., *A.* **340**, 336), mit Natriumäthylat oder alkoholischer Natronlauge bei 120° Dipropylcyanacetamid $H_2N\cdot CO\cdot C(C_3H_7)_2\cdot (CN)$ (C., Z., *A.* **340**, 342).

Maleinsäure-monoureid, Maleinursäure $C_5H_6O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Harnstoff und Maleinsäureanhydrid auf 100—105° (DUNLAP, PHELPS, *Am.* **19**, 492). — Farblose Krystalle. F: 167,5—168,0° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Chloroform und Äther.

Dichlormaleinsäure-monoureid, Dichlormaleinursäure $C_5H_4O_4N_2Cl_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dichlor-

maleinsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 90—95° (DUNLAP, *Am.* **18**, 333). — Prismen (aus Alkohol). F: 158° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. — Beim Schmelzen entsteht Dichlormaleinimid (Syst. No. 3202).

Dibrommaleinsäure-monoureid, Dibrommaleinursäure $C_5H_4O_4N_2Br_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CBr{:}CBr \cdot CO_2H$. *B.* Analog der Dichlormaleinursäure (s. o.) (DUNLAP, *Am.* **18**, 335). — Prismen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht löslich in Aceton. — Beim Schmelzen entsteht Dibrommaleinimid (Syst. No. 3202).

Harnstoffderivate der Kohlensäure (Allophansäure, Biuret, Carbonyldiurethan usw.).

Carboxyl-harnstoff, Carbamid-N-carbonsäure, Kohlensäure-monoureid, Ureidoameisensäure, Allophansäure $C_2H_4O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen bei der Verseifung des Allophansäureäthylesters (s. u.) durch die entsprechenden Basen (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **59**, 293, 294). — Die Allophansäure ist in freiem Zustand nicht bekannt. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in Kohlendioxyd und Harnstoff (L., W., *A.* **59**, 294). — Die Salze zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd, Carbonate und Harnstoff (L., W., *A.* **59**, 295). — Natriumsalz. Prismen (aus Alkohol). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (L., W., *A.* **59**, 294). — Kaliumsalz. Blättchen (L., W., *A.* **59**, 295). — Calciumsalz. Schwerlösliche Krystalle (L., W., *A.* **59**, 295). — $Ba(C_2H_3O_3N_2)_2$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Reagiert alkalisch. Zerfällt beim Erhitzen glatt in Ammoniak, Kohlendioxyd und Bariumcyanat. Wird in wäßr. Lösung selbst durch Kohlendioxyd langsam zersetzt. Mit Bleiacetat entsteht nach einiger Zeit eine Fällung von Bleicarbonat (L., W., *A.* **59**, 293).

Carbomethoxy-harnstoff, Kohlensäure-methylester-ureid, Allophansäure-methylester $C_3H_6O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Cyansäure-Dampf in Methylalkohol (RICHARDSON, *A.* **23**, 138). Aus 2 Mol.-Gew. Carbamidsäurechlorid und 1 Mol.-Gew. Methylalkohol (GATTERMANN, *A.* **244**, 40). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 208° unter Zersetzung (G.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (G.), löslich in heißem Wasser und Alkohol (R.).

Carbäthoxy-harnstoff, Kohlensäure-äthylester-ureid, Allophansäure-äthylester $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Urethan beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* **20**, 396; *A.* **54**, 370). Aus Urethan und Cyansäure-Dampf (HOFMANN, *B.* **4**, 269). Aus Carbäthoxyl-isocyanat (S. 36) und konz. wäßr. Ammoniak (DIELS, WOLF, *B.* **39**, 688). Bei der Einw. von Kaliumrhodanid auf Chloracetylharnstoff in alkoholischer Lösung, neben Thiohydantoin und Rhodanacetylharnstoff (FRERICHS, *Ar.* **237**, 313). Aus Kaliumcyanat beim Kochen mit Alkohol und Chloressigester, neben $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (SAIZEW, *A.* **135**, 230). Bei der Einw. von Chlorameisensäureester auf Kaliumcyanat in Gegenwart von Alkohol, neben Kohlensäurediäthylester (WILM, *A.* **192**, 243). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Urethan auf mehr als 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid bei 70° im offenen Gefäß (EPHRAIM, *B.* **35**, 776). Beim Kochen von Urethan mit Thionylchlorid und Benzol (SCHROETER, LEWINSKI, *B.* **26**, 2171). Beim Erhitzen von Urethan mit einer Lösung von Phosgen in Benzol im geschlossenen Rohr auf 75° (LÖB, *B.* **19**, 2344). Durch Schütteln von Ammoniaktricarbonsäuretriäthylester mit 25%igem wäßr. Ammoniak (DIELS, *B.* **36**, 743). Aus Alkohol und überschüssigem Carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* **244**, 40). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Benzollösung von Chlorformylurethan $ClOC \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 31) (FOLIN, *Am.* **19**, 347). Beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 155; SCHIFF, *A.* **291**, 372). Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit Harnstoff im geschlossenen Rohr auf 125—170° (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* **134**, 116). Bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf O-Methyl-carbäthoxyisoharnstoff $HN{:}C(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 450). Entsteht, wenn man Mandelsäurehydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure in Mandelsäureazid überführt, die ätherische Lösung des letzteren mit Alkohol versetzt und eindampft (CURTIUS, C. MÜLLER, *B.* **34**, 2794). Beim Kochen von Allophansäureazid mit Alkohol (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 106). Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Biscarbäthoxyhydrodisulfid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot S \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 212) (DEBUS, *A.* **82**, 255). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 50 g Kaliumcyanat in 300 ccm Alkohol von 65 Vol.-Proz. mit wäßr.-alkoholischer Salzsäure bis zur sauren Reaktion, kocht zwei Tage am Rückflußkühler, destilliert den Alkohol ab und entzieht dem Rückstand durch Ausziehen mit kleinen Portionen Äther den Ester (AMATO, *G.* **3**, 473; *J.* **1873**, 749). Man erwärmt eine Lösung von 30 g Urethan in der 4—5-fachen Menge Benzol mit 20 g Thionylchlorid 3—4 Stunden auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Ester ab und wäscht mit Benzol nach (SCHROETER, LEWINSKI, *B.* **26**, 2171).

Nadeln (aus Wasser). F: 190—191° (AMATO), 191° (DIELS, WOLF), 192° (FOLIN), 193° (korr.) (SCHIFF, *A.* **299**, 240 Anm.), 193—194° (SCHROETER, LEWINSKI). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Äther (L., W., *Ann. d. Physik* **20**, 396). — Allophansäureester zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure (L., W., *Ann. d. Physik* **20**, 397). Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Kohlensäure, Ammoniak und Urethan (HOFMANN, *B.* **4**, 265). Bei längerem Erhitzen von Allophansäureester mit Alkohol auf 160° geht er vollständig in Urethan über (HOFMANN, *B.* **4**, 269). Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Biuret (s. u.), beim Kochen mit Anilin Diphenylbiuret $NH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1628) (HOFMANN, *B.* **4**, 265). Äthylamin wirkt nicht ein (HOFMANN, *B.* **4**, 265). Verhalten gegen Aldehydammoniak: H. SCHIFF, *B.* **11**, 834. Allophansäureester bleibt beim Kochen mit Thionylchlorid in Benzol unverändert; erst beim Erhitzen mit Thionylchlorid und Xylol auf 140—150° unter Druck entsteht in ziemlich glatter Reaktion Cyanursäure (SCHROETER, LEWINSKI, *B.* **26**, 2173).

Allophansäure-propylester $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Propylalkohol mit überschüssigem Harnstoff (CAHOURS, *C. r.* **76**, 1386; *J.* **1874**, 834). — Blättchen. F: 150—160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und besonders in Alkohol.

Allophansäure-isoamylester $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Isoamylalkohol (SCHLIEPER, *A.* **59**, 23). Beim Kochen von 1 Tl. Harnstoff mit 2 Tln. Isoamylalkohol unter Rückfluß, neben Carbamidsäureisoamylester (HOFMANN, *B.* **4**, 267). — Schuppen. F: 162° (H.). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, löslich in Alkohol (H.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Cyansäure und Isoamylalkohol (SCHL.; H.).

Allophansäure-octylester $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_8H_{17}$. *B.* Aus Octylalkohol und Carbamidsäurechlorid bei Zimmertemperatur (GATTERMANN, *A.* **244**, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

Allophansäure-cetylester $C_{18}H_{36}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Aus Cetylalkohol und Carbamidsäurechlorid in ätherischer Lösung (GATTERMANN, *A.* **244**, 41). — Blätter (aus Alkohol). F: 70°.

Monoallophansäureester des Glykols $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Glykol unter Kühlung (BAEYER, *A.* **114**, 159). — Blätter (aus Alkohol). F: 160°. Löslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak und Cyanursäure. Wird beim Erhitzen mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Harnstoff und Glykol zerlegt.

Monoallophansäureester des Glycerins $C_5H_{10}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Glycerin (BAEYER, *A.* **114**, 157). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 160°. Reichlich löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlendioxyd. Beim Erhitzen mit Barytwasser entstehen Bariumcarbonat, Harnstoff und Glycerin.

Kohlensäure-amid-ureid, Ureido-formamid, Ammoniakdicarbonsäure-diamid, Allophansäure-amid, Biuret $C_2H_5O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff auf 152° oder von Harnstoff selbst auf 150—170° (WIEDEMANN, *A.* **68**, 324, 325). Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in geschmolzenen Harnstoff (FINCKH, *A.* **124**, 336). Aus Harnstoff in Wasser mit Kaliumcyanat und Essigsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **20**, 474). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Phosphortrichlorid auf 100° (WEITH, *B.* **10**, 1743). Beim Erhitzen von Allophansäureäthylester mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (HOFMANN, *B.* **4**, 264). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Ammoniak auf geschmolzenen Allophansäureäthylester (HUPPERT, DOGIEL, *B.* **4**, 475). Aus Cyanharnstoff $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ bei gelindem Erwärmen mit mäßig verdünnten Mineralsäuren (BAUMANN, *B.* **8**, 709). Neben Bromoform bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf Tribromacetylharnstoff (BAEYER, *A.* **130**, 154; HOFMANN, *B.* **4**, 264). Findet sich unter den Produkten, die bei der Elektrolyse von konz. wäßr. Ammoniak zwischen Elektroden aus Retortenkohle entstehen (MILLOT, *Bl.* [2] **46**, 244). Entsteht vorwiegend bei der Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung mit $5^0/_0$iger wäßr. Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade (BEHREND, SCHULTZ, *A.* **365**, 27). — *Darst.* Man erhitzt 50 g Harnstoff auf 140° und leitet bei 140—150° Chlor ein, bis die Schmelze ein breiiges und teigartiges Aussehen angenommen hat, löst dann in heißem Wasser, fällt die Cyanursäure mit Bleiessig aus, entbleit mit Schwefelwasserstoff und dampft ein (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 95 Anm.; vgl. HUPPERT, DOGIEL, *Z.* **1867**, 693). Man erhitzt Harnstoff unter Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff allmählich auf 140°, bis die zunächst ent-

standene ölige Flüssigkeit fest geworden ist, und zieht das Reaktionsprodukt mit wenig Wasser aus; den aus Biuret und Cyanursäure bestehenden Rückstand suspendiert man in der 10-fachen Menge kochendem Alkohol, fügt für je 10 g Reaktionsprodukt 6 g Kaliumhydroxyd, gelöst in siedendem Alkohol, hinzu, erhitzt $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß zum beginnenden Sieden, filtriert vom ungelöst bleibenden Kaliumcyanurat ab und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure (SCHIFF, *A.* **299**, 238).

Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser) (WIEDEMANN, *A.* **68**, 325; HOFMANN, *B.* **4**, 265). Verliert das Krystallwasser teilweise beim Stehen an der Luft (BEHREND, SCHULTZ, *A.* **365**, 27). Wird bei 110° wasserfrei (HOFMANN). Krystallisiert aus Alkohol in wasserfreien Blättchen (WIEDEMANN, *A.* **68**, 325). Die wasserfreie Substanz zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an (BEHREND, SCHULTZ). Schmilzt unter Zersetzung bei 190° (HOFMANN), 192,5—193° (korr.) (SCHIFF, *A.* **299**, 240). 1 Tl. Biuret löst sich bei 0° in 80,25 Tln. Wasser, bei 15° in 64,93 Tln. und bei 106° in 2,22 Tln. (HOFMANN, *B.* **4**, 263). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 337. — Biuret entwickelt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Ammoniak und enthält dann Cyanursäure (BAEYER, *A.* **130**, 155; HOFMANN, *B.* **4**, 265); nach HANTZSCH und BAUER (*B.* **38**, 1013) entsteht beim Erhitzen von Biuret reichlich Tris-cyanharnstoff $H_2N\cdot CO\cdot N:C$———NH——$C:N\cdot CO\cdot NH_2$ / $NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot NH$ (Syst. No. 3889). Beim Eintragen von Biuret in ein Gemisch von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure entsteht Nitrobiuret $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 95). Biuret wird beim Kochen mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und Harnstoff zerlegt (FINCKH, *A.* **124**, 335). Wasserfreies Biuret verbindet sich bei 100° mit Chlorwasserstoff zu der Verbindung $2C_2H_5O_2N_3 + HCl$; bei höherer Temperatur (160—170°) entstehen beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff Ammoniak, Cyanursäure, Harnstoff, Kohlendioxyd und Guanidin (FINCKH). Biuret liefert beim Behandeln mit alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin (DARAPSKY, *B.* **40**, 3035; *J. pr.* [2] **76**, 440, 449) bezw. 2 Atom-Gew. Stickstoff (HERZIG, *M.* **2**, 406, 413). Beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat auf 150° entsteht Urazol neben wenig Hydrazindicarbonsäurediamid und Cyanursäure (DACCOMO, *G.* **24** I, 506). Biuret liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120—130° Ammoniak und etwas Methylamin (HERZIG, *M.* **2**, 405). Gibt mit Diäthylmalonsäuredichlorid bei 120—130° neben Cyanursäure Diäthylbarbitursäure (MERCK, D. R. P. 162220; *C.* **1905** II, 798). Bei der Einw. von Phosgen auf Biuret bei 150—160° entsteht wesentlich Cyanursäure (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 46; SCHIFF, *A.* **291**, 374). Erhitzt man Biuret mit Urethan auf 160—170°, so entsteht ebenfalls Cyanursäure (BAMBERGER, *B.* **23**, 1861). Biuret gibt mit Phenylhydrazin Phenylurazol (SKINNER, RUHEMANN, *B.* **20**, 3372). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. asymm. Diphenylhydrazin auf 190° wird unter starker Ammoniakentwicklung Tetraphenyldiaminobiuret $(C_6H_5)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(C_6H_5)_2$ gebildet (MICHAELIS, *B.* **41**, 1432). — Verdünnte Lösungen von Biuret wirken auf Chlorophyllpflanzen giftig (KAWAKITA, *C.* **1904** II, 248).

Versetzt man eine Biuretlösung mit einigen Tropfen Kupfersulfat und dann mit überschüssigem Ätznatron, so tritt eine charakteristische zwiebelrote Färbung ein („Biuretreaktion"); bei einem Überschuß von Kupfersalz färbt sich die Lösung tief violett (WIEDEMANN, *A.* **68**, 326; HOFMANN, *B.* **4**, 263); nach SCHAER (*Fr.* **42**, 1) kann bei dieser Reaktion das Natron durch viele andere alkalisch reagierende Stoffe, das Kupfersulfat durch andere lösliche Cuprisalze ersetzt werden. Über das Eintreten der sogenannten „Biuretreaktion" bei anderen Verbindungen vgl.: SCHIFF, *A.* **299**, 253; **352**, 83; E. FISCHER, *B.* **35**, 1105; TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 1973.

$2C_2H_5O_2N_3 + HCl$. *B.* Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über Biuret bei 100° (FINCKH, *A.* **124**, 332). Gibt an Wasser alle Salzsäure ab (F.; vgl. WOOD, *Soc.* **83**, 576).

$C_2H_5O_2N_3 + NaOH$. Krystalle (SCHIFF, *B.* **29**, 299; *A.* **299**, 242). — $C_2H_5O_2N_3 + KOH$. Nadeln (aus Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt (SCHIFF). — $C_2H_3O_2N_3Ag_2$. Weißer Niederschlag. Zersetzt sich, besonders in feuchtem Zustande, äußerst rasch am Licht. Leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak (WISLICENUS, BONNÉ, GOLDENBERG, *B.* **7**, 287). — $2C_2H_5O_2N_3 + CuCl_2$. Grünliches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (SCHIFF). — $2C_2H_5O_2N_3 + CuSO_4$. Hellblaue Nadeln (SCHIFF). — $2C_2H_5O_2N_3 + Cu(NO_3)_2$ (SCHIFF). — $2C_2H_5O_2N_3 + 2KOH + CuO(+H_2O?)$. Rote Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zieht Kohlensäure an (SCHIFF). — $2C_2H_5O_2N_3 + CdCl_2$. Krystalle. F: 255—260°. Löslich in heißem Methylalkohol (SCHENK, *H.* **43**, 72). — $C_2H_5O_2N_3 + HgO$. Weißes Pulver (SCHIFF). — $(C_2H_4O_2N_3)_2Hg + 2HgO$ (SCHIFF). — $2C_2H_5O_2N_3 + NiCl_2$. Blaßgrünes Krystallpulver (SCHIFF). — $2C_2H_5O_2N_3 + NiSO_4$. Blaßgrünes Krystallpulver (SCHIFF). — $2C_2H_5O_2N_3 + 2KOH + Ni(OH)_2$. Hellgelbe bis orangefarbene Blättchen (SCHIFF).

Verbindung $C_7H_{14}O_6N_6 = CH_2[O\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH_2)_2]_2$ (?). *B.* Aus Biuret in 40%igem Formaldehyd auf dem Wasserbade (SCHIFF, *A.* **316**, 245). Beim Hinzufügen von Formaldehyd zu einer etwa 50° warmen übersättigter Lösung von Biuret in Alkohol (SCH.). — Terpentin-

artiges Öl. Löslich in warmem Alkohol. Gibt die Biuretreaktion. Liefert mit Mercurinitratlösung sehr zersetzliche Quecksilberverbindungen.

N-Acetyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, Acetyl-allophansäure-äthylester $C_6H_{10}O_4N_2$ $= CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Allophansäureäthylester und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **32**, 273). — Nadeln. F: 107° (S.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther und Benzol (S.). — Beim Erhitzen mit konz. alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr entstehen bei 45° Allophansäureäthylester und Acetamid, bei 100° Biuret und Acetamid (OSTROGOVICH, *A.* **291**, 378).

Acetyl-allophansäure-amid, Acetyl-biuret $C_4H_7O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 6-stündigem Erhitzen von 4 g wasserfreiem Biuret mit 5 ccm Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (OSTROGOVICH, *A.* **291**, 377). Aus Acetylurethan und Harnstoff im geschlossenen Rohr bei 155—160°, neben Dioxymethyltriazin $\begin{matrix} CH_3 \cdot C = N - CO \\ NH \cdot CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) und Acetylharnstoff (O., *G.* **27** II, 417). Aus Urethan und Acetylharnstoff im geschlossenen Rohr bei 180—185°, neben Dioxymethyltriazin und Cyanursäure (O., *G.* **27** II, 418). — Nadeln (aus Wasser). F: 193—193,5° (O., *A.* **291**, 377). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Äther (O., *A.* **291**, 377). — Wird durch Acetylchlorid in Oxydimethyltriazin $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - N = C \cdot CH_3 \\ N - CO - NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3873) verwandelt (O., *G.* **27** II, 428). — $C_4H_7O_3N_3 +$ NaOH (O., *G.* **27** II, 422). — $C_4H_7O_3N_3 +$ KOH. Nadeln (aus Alkohol) (O., *G.* **27** II, 421). — $C_4H_7O_3N_3 + NaO \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol) (O., *G.* **27** II, 423).

„Dicapronamidinbiuret" $C_{14}H_{27}O_2N_5 = NH[CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von salzsaurem Isocapronamidin mit der berechneten Menge Natronlauge und schüttelt mit einer Toluollösung von Phosgen (PINNER, *B.* **23**, 2922). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°.

N.N'-Dicarbäthoxy-harnstoff, Carbonyldiurethan $C_7H_{12}O_5N_2 = CO(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phosgen auf 2 Mol.-Gew. Urethan im geschlossenen Rohr bei 85° in Gegenwart von 1—2 Mol.-Gew. Pyridin (FOLIN, *Am.* **19**, 349). Je 2 Mol.-Gew. Urethan und Pyridin werden unter starker Kühlung in eine 10%ige Lösung von 1 Mol.-Gew. Phosgen in Benzol eingetragen (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 187). Bei der Einw. von Wasser auf Carbäthoxyisocyanat (DIELS, WOLF, *B.* **39**, 688). — Tafeln. F: 107° (F., *Am.* **19**, 347). Leicht löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (F.). Löslich in Alkalien (F.). — Bleibt beim Erhitzen mit einer Benzollösung von Chlorwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 80° unverändert (F.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Allophansäureester (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 191). Mit konz. wäßr. Ammoniak wird in der Kälte das Ammoniumsalz des Carbonyldiharnstoffs (s. u.) erhalten (DA.). Das Silbersalz liefert mit Äthyljodid O-Äthyl-N·N'-dicarbäthoxyisoharnstoff $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$ (DA.). — $NaC_7H_{11}O_5N_2$. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (DA.). — $AgC_7H_{11}O_5N_2 = AgO \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (F., *Am.* **19**, 350; DA., *Am. Soc.* **21**, 185). Schwer löslich in Wasser (F.).

Verbindung $C_9H_{11}O_6N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N - CO \\ HN : C - CO \end{matrix} > N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. bei Carbäthoxyl-isocyanat, S. 37.

Kohlensäure-diureid, Ureidoameisensäure-ureid, Carbonyldiharnstoff $C_3H_6O_3N_4$ $= CO(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit Phosgen im geschlossenen Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 39). Bei 2-tägigem Erhitzen von Harnstoff mit Phosgen in 20%iger Toluollösung auf 100° (SCHIFF, *A.* **291**, 374). Aus Oxamid und Phosgen im geschlossenen Rohr bei 170—175° (SCHM., *J. pr.* [2] **5**, 56). Bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur (SCHITTENHELM, WIENER, *H.* **62**, 103). — Krystallpulver. F: 231—232° (SCHIFF). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (SCHM.). Löst sich in der Kälte unverändert in konz. Schwefelsäure und in Alkalien (SCHM.). — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniak und Cyanursäure bezw. Cyansäure (SCHM.). Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Kohlendioxyd und Ammoniak zerlegt (SCHM.). Salpetrige Säure wirkt auf die heiße wäßr. Lösung unter Bildung von Kohlendioxyd, Stickstoff und Ammoniumsalzen ein (SCHM.). Beim Kochen mit Alkalien entstehen Ammoniak und Cyanursäure (SCHM.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen im geschlossenen Rohr auf 150—160° entsteht Cyanursäure (SCHM.). Gibt mit Dialkylmalonsäureestern in Gegenwart von Natriumalkoholat Dialkyl-

malonylcarbonyldiharnstoff $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO \\ \cdot \qquad\qquad\qquad \cdot \\ NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(RR') \end{matrix}$ (Chem. Fabr. von Heyden, D. R. P. 165224; C. **1905** II, 1756). — Zur Existenz eines Ammoniumsalzes vgl. Dains, *Am. Soc.* **21**, 191. — $Ag_2C_3H_4O_3N_4$. Beständiger Niederschlag (D.). — $C_3H_6O_3N_4 + HgO$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (Schm.).

Ammoniakdicarbonsäure-diureid, Tetruret $C_4H_7O_4N_5$ = $NH(CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Allophansäureazid (Syst. No. 210) und wäßr. Ammoniak bei gelindem Erwärmen (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 106). — Prismen (aus Wasser). F: 186°. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit Kupfersulfat und Alkali eine tiefviolette Lösung mit Stich ins Bläuliche.

N.N'-Diallophanoyl-harnstoff, Carbonyldibiuret $C_5H_8O_5N_6 = CO(NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Biuret und viel Phosgen im geschlossenen Rohr bei 60° (Schmidt, *J. pr.* [2] **5**, 47). In geringer Menge bei 2-tägigem Erhitzen von Biuret mit Phosgen in 20%iger Toluollösung (Schiff, *A.* **291**, 375). — Krystallpulver. Zersetzt sich bei 235° unter beginnendem Schmelzen (Schi.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (Schm.). Leicht und unzersetzt löslich in kalten Alkalien und konz. Säuren (Schm.). — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak, Harnstoff, Cyanursäure und Ammelid (Schm.). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyanursäure und Harnstorf (Schm.). Beim Erhitzen mit Phosgen im geschlossenen Rohr auf 140° entstehen Cyanursäure und Chlorwasserstoff (Schm.). — $C_5H_8O_5N_6 + 3HgO$. Voluminöses Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren (Schm.).

Harnstoffderivate von anorganischen Säuren.

N-Chlor-N'-acetyl-harnstoff $C_3H_5O_2N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Bei schnellem Einleiten von Chlor in eine gesättigte wäßr. Lösung von Acetylharnstoff bei 30—40° (Chattaway, Wünsch, *Soc.* **95**, 129). — Tafeln (aus Eisessig oder Chloroform). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 155—156°. Schwer löslich in Eisessig und Chloroform. — Beim Erhitzen und bei der Verseifung entsteht Chlorstickstoff.

N.N'-Dichlor-harnstoff $CH_2ON_2Cl_2 = CO(NHCl)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte wäßr. Lösung von Harnstoff (Chattaway, *Chem. N.* **98**, 166; *C.* **1909** I, 840; *Am.* **41**, 88); die beste Ausbeute wird bei —5° mit einer Lösung von 6 g Harnstoff in 50 ccm Wasser in Gegenwart von 10 g Zinkoxyd erzielt (Ch., *Soc.* **95**, 465). — Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 83° (Ch., *Am.* **41**, 91). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, löslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Chloroform (Ch., *Am.* **41**, 91). 100 g Wasser lösen bei 0° ca. 4 g Dichlorharnstoff (Ch., *Soc.* **95**, 466). — Zerfällt beim Erhitzen unter Entwicklung von Chlorstickstoff (Ch., *Am.* **41**, 91). Wird leicht verseift, hierbei entsteht in Gegenwart von Säuren Chlorstickstoff, in ätzalkalischer Lösung Stickstoff (Ch., *Chem. N.* **98**, 166; *C.* **1908** II, 1504). Bei der Einw. von Ammoniak auf die wäßr. Lösung wird N-Aminourazol $C_2H_4O_2N_4$ (Syst. No. 3888) gebildet (Ch., *Soc.* **95**, 235). Dichlorharnstoff gibt die Reaktionen des Chlorstickstoffs, z. B. macht er aus wäßr. Jodwasserstoffsäure unter Rückbildung von Harnstoff Jod frei (Ch., *Am.* **41**, 89).

Nitroharnstoff $CH_3O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ s. S. 125.

O-Alkylierte Isoharnstoffe.

O-Methyl-isoharnstoff, Amino-formiminomethyläther, Methoxy-formamidin $C_2H_6ON_2 = H_2N\cdot C(O\cdot CH_3):NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von 4 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff in eine eisgekühlte Suspension von 1 Mol.-Gew. Silbercyanamid in 14 Mol.-Gew. wasserfreiem Methylalkohol und 10-tägigem Stehenlassen der Mischung (Stieglitz, Mc Kee, *B.* **33**, 810; Mc Kee, *Am.* **26**, 244). Man erhält das Hydrochlorid, wenn man 1 Mol.-Gew. wasserfreies Cyanamid, 25 Mol.-Gew. Methylalkohol und 1,08 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff 2 Tage aufeinander einwirken läßt (St., Mc K., *B.* **33**, 1517; Mc K., *Am.* **26**, 245). Die freie Base erhält man durch Einw. von gepulvertem Kaliumhydroxyd auf eine Mischung von 3,2 g Hydrochlorid mit 0,5 ccm Wasser und 20 ccm alkoholfreiem Äther bei —10° (St., Mc K., *B.* **33**, 1517; Mc K., *Am.* **26**, 247). — Krystallinisch. F: 44—45° (St., Mc K., *B.* **33**, 1518; Mc K., *Am.* **26**, 247). Kp_9: 82° (St., Mc K., *B.* **33**, 1518; Mc K., *Am.* **26**, 248). Leicht flüchtig mit Alkohol- und Äther-Dämpfen (Mc K., *Am.* **26**, 248). Zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an (St., Mc K., *B.* **33**, 1518; Mc K., *Am.* **26**, 249). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,4\times 10^{-5}$ (Bruce, *Am. Soc.* **26**, 422, 460). — Gibt beim Erhitzen mit verdünnter wäßr. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° Harnstoff und Methylchlorid (St., Mc K., *B.* **33**, 1519; Mc K., *Am.* **26**, 249); daneben entsteht in geringer Menge Carbamidsäuremethylester und Chlorammonium (Mc K., *Am.* **26**, 249). Durch Benzoylierung in alkalischer Lösung entsteht O-Methyl-N-benzoyl-isoharn-

stoff (Mc K., *Am.* **26**, 250). O-Methyl-isoharnstoff gibt in alkoholischer Lösung mit Natriumcyanessigester die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C\text{——}NH\text{——}CO \\ \qquad\quad N\text{—}C(:NH)\cdot CH_2 \end{array}$$

(Syst. No. 3636) (BAYER & Co., D. R. P. 155732; *C.* **1904** II, 1631; ENGELMANN, *B.* **42**, 179). — $C_2H_6ON_2 + HCl$. Prismen. Schmilzt bei 130° unter Entwicklung von Methylchlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von trocknem Chlorwasserstoff bei 130° in Harnstoff und Methylchlorid zerlegt (ST., Mc K., *B.* **33**, 811; Mc K., *Am.* **26**, 246). — $2C_2H_6ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blaß orangegelbe Nadeln. Schmilzt bei 178° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (ST., Mc K., *B.* **33**, 811; Mc K., *Am.* **26**, 247).

O-Methyl-N-acetyl-isoharnstoff, Amino-form-acetimino-methyläther, N-Acetyl-methoxy-formamidin $C_4H_8O_2N_2 = H_2N\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf O-Methyl-isoharnstoff in ätherischer Lösung bei 0° (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 436). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58,5°. — $AgC_4H_7O_2N_2$.

O-Methyl-N-carbäthoxy-isoharnstoff, Amino-form-carbäthoxyimino-methyläther, N-Carbäthoxy-methoxy-formamidin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem O-Methyl-isoharnstoff durch Chlorameisensäureäthylester in ätherischer Lösung bei 0° in Gegenwart von Kalilauge (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 450). — F: 5°. — Beim Behandeln mit trocknem Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Methylchlorid und Allophansäureäthylester. — $C_5H_{10}O_3N_2 + HCl$. Geht allmählich unter Abspaltung von Methylchlorid in Allophansäureester über.

O-Methyl-isobiuret, Amino-form-carbaminylimino-methyläther, N-Carbaminyl-methoxy-formamidin $C_3H_7O_2N_3 = H_2N\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Ein Gemisch der wäßr. Lösungen von Kaliumcyanat und O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid wird bei mäßiger Wärme zur Trockne verdampft (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 451). — Krystalle (aus Benzol). F: 118°. — Geht bei Einw. von trocknem Chlorwasserstoff unter Abspaltung von Methylchlorid in Biuret über.

O-Äthyl-isoharnstoff, Amino-formiminoäthyläther, Äthoxy-formamidin $C_3H_8ON_2 = H_2N\cdot C(O\cdot C_2H_5):NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 4-tägigem Stehen eines Gemisches aus Cyanamid (1 Mol.-Gew.), Chlorwasserstoff (1,25 Mol.-Gew.) und absolutem Alkohol (30 Mol.-Gew.) (Mc KEE, *Am.* **26**, 255). Das Hydrochlorid entsteht bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen von je 1 Mol.-Gew. Cyanamid und Cyanamid-dihydrochlorid mit 4 Mol.-Gew. absolutem Alkohol unter Druck auf 60—70° (STIEGLITZ, NOBLE, *B.* **38**, 2243). Man erhält die freie Base durch Einw. von gepulvertem Kaliumhydroxyd auf eine gekühlte Mischung des Hydrochlorids mit Äther und wenig Wasser (Mc K., *Am.* **26**, 257). — Krystalle. F: 42° (STIEGLITZ, Mc KEE, *B.* **33**, 1518). $Kp_{10,5}$: 89° (Mc K., *Am.* **26**, 257); Kp_{15}: 95—96° (ST., Mc K.). Löslich in Äther (Mc K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $10,4 \times 10^{-5}$ (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 422, 461). Ist stärker basisch als Ammoniak (Mc K.). — Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° in Äthylalkohol und Cyanamid über, welch letzteres sich zu Melamin und etwas Dicyandiamid polymerisiert (Mc K., *Am.* **42**, 29). Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° Äthylchlorid, Harnstoff und wenig Urethan (Mc K., *Am.* **26**, 258). — $C_3H_8ON_2 + HCl$. Platten. Schmilzt bei 123—124° unter Entwicklung von Äthylchlorid. Die wäßr. Lösung ist neutral (Mc K., *Am.* **26**, 255). — $2C_3H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Vierseitige dunkelgelbe Platten (aus Alkohol), die bald hellgelb und undurchsichtig werden. F: 178,5° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther (Mc K., *Am.* **26**, 255).

O-Äthyl-N.N'-dicarbäthoxy-isoharnstoff $C_9H_{16}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des Carbonyldiurethans (S. 72) in trocknem Äther (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 187). — Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verdünnten Alkalien. — Bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillierbar. Mit Salzsäure erfolgt schon in der Kälte Spaltung in Äthylchlorid und Carbonyldiurethan. Starkes alkoholisches Ammoniak erzeugt Dicarbäthoxyguanidin.

O-Propyl-isoharnstoff $C_4H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen von je 1 Mol.-Gew. Cyanamid und Cyanamid-dihydrochlorid mit 2 Mol.-Gew. Propylalkohol unter Druck auf 60—70° (STIEGLITZ, NOBLE, *B.* **38**, 2244). — $C_4H_{10}ON_2 + HCl$. Schmilzt bei 64°. Zersetzt sich bei 121°. — $2C_4H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$.

Amidnitril bezw. Diimid der Kohlensäure, Cyanamid.

Cyanamid bezw. Carbodiimid $CH_2N_2 = H_2N\cdot CN$ bezw. $HN:C:NH$. Zur Konstitution vgl.: PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 673; ULPIANI, *G.* **38** II, 363.

Bildungen des Cyanamids bezw. seiner Salze. B. Dialkalisalze des Cyanamids entstehen aus Alkaliamid und Kohle oder durch Einw. von Ammoniakgas auf ein Gemisch von Alkalimetall und Kohle bei einer Temperatur, welche unter der Bildungstemperatur des entsprechenden Alkalicyanids liegt (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 148045; *C.* **1904** I, 411). — Erdalkalisalze des Cyanamids erhält man bei der Einw. von Titan-Stickstoff-Verbindungen auf Oxyde, Carbonate, Sulfate und andere Salze der Erdalkalien in Gegenwart von Kohlenstoff in der Hitze (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 200986; *C.* **1908** II, 838). Erdalkalisalze des Cyanamids entstehen, wenn man bei Dunkelrotglut bis Weißglut Stickstoff auf Carbide der Erdalkalimetalle bezw. auf Gemische, in denen diese Carbide sich bilden (z. B. Erdalkalioxyd oder Erdalkalicarbonat und Kohle), einwirken läßt (Frank, Caro, D. R. P. 108971; *C.* **1900** I, 1120; Cyanid-Gesellsch., *Z. Ang.* **16**, 520; D. R. P. 150878; *C.* **1904** I, 1235; Erlwein, *Z. Ang.* **16**, 534; *Z. El. Ch.* **12**, 551; Frank, *Z. Ang.* **16**, 538; Caro, *Z. Ang.* **19**, 1576; **22**, 1178; Kühling, *B.* **40**, 310; Rudolfi, *Z. a. Ch.* **54**, 172, 178). Während reines Calciumcarbid selbst bei 1200° keinen Stickstoff bindet (Moissan, *C. r.* **118**, 503), nimmt technisches Calciumcarbid schon bei 1000—1100° reichlich Stickstoff auf und liefert bei der dadurch sich einstellenden Reaktionstemperatur fast ausschließlich Calciumcyanamid (vgl. Cyanidgesellschaft, *Z. Ang.* **16**, 521; Frank, *Z. Ang.* **16**, 538; Caro, *Z. Ang.* **19**, 1577; Kühling, *B.* **40**, 311; Foerster, Jacoby, *Z. El. Ch.* **13**, 101). Technisches Bariumcarbid reagiert bereits bei 700—800° unter Bildung von Gemischen, welche aus Bariumcyanid und Bariumcyanamid bestehen (vgl. Erlwein, *Z. Ang.* **16**, 534; Caro, *Z. Ang.* **19**, 1577; Kühling, *B.* **40**, 311; Foerster, Jacoby, *Z. El. Ch.* **13**, 101; Kühling, Berkold, *Z. Ang.* **22**, 194). Durch Zusatz von 10% Calciumchlorid läßt sich die Temperatur der Reaktion des technischen Calciumcarbids mit Stickstoff auf 700—800° herabsetzen (Gesellschaft für Stickstoffdünger, D. R. P. 163320; *C.* **1905** II, 1059; Polzeniusz, *Ch. Z.* **31**, 959). Ähnlich, jedoch in geringerem Maße wirkt Calciumfluorid (Carlson, *Ch. Z.* **30**, 1261). Über den Einfluß von Calciumchlorid, Calciumfluorid und anderen Zusätzen auf die Stickstoffabsorption der Carbide bezw. Carbidbildungsgemische vgl. ferner: Erlwein, *Z. a. Ch.* **54**, 176; Bredig, Fraenkel, Wilke, *Z. El. Ch.* **13**, 69, 605; Foerster, Jacoby, *Z. El. Ch.* **13**, 101; **15**, 820; Rudolfi, *Z. a. Ch.* **54**, 176; Pollacci, *Z. El. Ch.* **14**, 565; Kühling, Berkold, *B.* **41**, 28; *Z. Ang.* **22**, 193; Fischer, Ringe, *B.* **41**, 2018; Cyanid-Gesellschaft, D. R. P. 203308; *C.* **1908** II, 1657; Caro, D. R. P. 212706; *C.* **1909** II, 765. Technisches Calciumcarbid gibt mit Ammoniak bei 650° Calciumcyanamid neben Ammoniumcyanid (Salvadori, *G.* **35** I, 240). — Das Bariumsalz des Cyanamids entsteht aus Bariumcarbonat und Ammoniak bei schwacher Glühhitze; analog entsteht das Bleisalz (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 139456; *C.* **1903** I, 677). Dinatriumcyanamid entsteht beim Überleiten von Kohlendioxyd über erhitztes Natriumamid (Beilstein, Geuther, *A.* **108**, 93; Drechsel, *J. pr.* [2] **16**, 201; Winter, *Am. Soc.* **26**, 1492). — Metallderivate des Cyanamids entstehen auch beim Glühen von (reinem) Bariumcyanid im Stickstoffstrome, beim Überleiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Kaliumcyanid oder beim Glühen von Kaliumcyanid mit Natriumhydroxyd im Stickstoffstrome (Drechsel, *J. pr.* [2] **21**, 81, 87, 88). Dialkalicyanamide bilden sich beim Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch von geschmolzenem Alkalicyanid und Alkalimetall oder aus Alkaliamiden und Alkalicyaniden oberhalb 400° (Dt. Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 124977; *C.* **1901** II, 1100). — Die Cyanate der Erden und vieler anderer Metalle (mit Ausnahme der Alkalicyanate) zerfallen beim Schmelzen in Cyanamidsalze und Kohlendioxyd (Drechsel, *J. pr.* [2] **16**, 205). Dialkalicyanamid entsteht beim Schmelzen von Kaliumcyanat mit Ätznatron (Dr., *J. pr.* [2] **21**, 83) oder beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumcyanat (Dr., *J. pr.* [2] **16**, 202). — Cyanamid entsteht beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische oder wäßr. Ammoniaklösung (Cloëz, Cannizzaro, *C. r.* **32**, 63; *A.* **78**, 229; I. Traube, *B.* **18**, 462). — Cyanamid entsteht beim Behandeln von Harnstoff mit $SOCl_2$ (Moureu, *Bl.* [3] **11**, 1069). Alkali- bezw. Erdalkalisalze des Cyanamids bilden sich beim Erwärmen von Harnstoff (oder auch kohlensaurem oder carbamidsaurem Ammonium) mit metallischem Natrium (Fenton, *Soc.* **41**, 262), sowie beim Glühen von Harnstoff mit wasserfreiem Kalk (Emich, *M.* **10**, 332). — Cyanamid entsteht durch Entschwefelung des Thioharnstoffs mittels Quecksilberoxyds (Baumann, *B.* **6**, 1376; Volhard, *B.* 7, 101; *J. pr.* [2] **9**, 25; Engel, *Bl.* [2] **24**, 273; Drechsel, *J. pr.* [2] **11**, 298; Prätorius-Seidler, *J. pr.* [2] **21**, 131; I. Traube, *B.* **18**, 461; Hantzsch, Wolvekamp, *A.* **331**, 282; Winterstein, Küng, *H.* **59**, 144) oder mittels Bleihydroxyds in Gegenwart von Alkali (Walther, *J. pr.* [2] **54**, 511). Man kann die Entschwefelung des Thioharnstoffs auch mit Quecksilberchlorid und Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat, mit Bleisuperoxyd oder mit unterchloriger Säure ausführen (Mulder, Smit, *B.* **7**, 1636). — Cyanamid entsteht auch beim Glühen von Melam (S. 169) mit Ätzkalk (G. Meyer, *J. pr.* [2] **18**, 425; Drechsel, *J. pr.* [2] **21**, 79). Beim Kochen von Nitrosoguanidin $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NO$ (S. 124) mit Wasser (Thiele, *A.* **273**, 136). Beim Kochen der aus Thiosemicarbazid durch salpetrige Säure entstehenden Verbindung CH_2N_4S (Syst. No. 4673) mit Wasser (Freund, Schander, *B.* **29**, 2503).

Technische Darstellung von Alkali- und Erdalkalisalzen des Cyanamids. 1. Aus Stickstoff. Calcium- bezw. Bariumcyanamid gewinnt man durch die Einw. von Stickstoff auf die Carbide der entsprechenden Erdalkalimetalle bezw. auf Gemische, in denen diese Carbide sich bilden, bei Dunkelrotglut bis Weißglut (FRANK, CARO, D. R. P. 108971; *C.* **1900** I, 1120; Cyanid-Gesellschaft, *Z. Ang.* **16**, 520; D. R. P. 150878; *C.* **1904** I, 1235; ERLWEIN, *Z. Ang.* **16**, 534; *Z. El. Ch.* **12**, 551; FRANK, *Z. Ang.* **16**, 538; CARO, *Z. Ang.* **19**, 1576; **22**, 1178; vgl. auch BERTELSMANN, Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin 1906], S. 100—102). Man fügt, um die Temperatur der Stickstoffabsorption durch Calciumcarbid herabzusetzen, Calciumchlorid hinzu (Gesellschaft für Stickstoffdünger, D. R. P. 163320; *C.* **1905** II, 1059; vgl. auch IMMENDORFF, KEMPSKI, Calciumcyanamid (Stickstoffkalk oder Kalkstickstoff) als Düngmittel [Stuttgart 1907], S. 15—21). — 2. Aus Ammoniak. Dialkalisalze des Cyanamids werden gewonnen, wenn man Ammoniakgas auf ein Gemisch von geschmolzenem Alkalimetall und Kohle, bei einer Temperatur, welche unter der Bildungstemperatur des entsprechenden Alkalicyanids liegt, einwirken läßt. Statt Ammoniak und Alkalimetall kann man auch fertiges Alkaliamid bei 350—400° auf Kohle einwirken lassen. Statt Kohle können auch andere, kohlenstoffhaltige, vergasbare Stoffe verwendet werden, wie Benzin, Benzol, Alkohol, Acetylen usw. (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 148045, 148046, 149678); *C.* **1904** I, 64, 411, 908; vgl. auch FRANK, CARO, D. R. P. 116087; *C.* **1900** II, 1222). Bariumcyanamid erhält man aus Bariumcarbonat und Ammoniak bei schwacher Glühhitze (Dt. Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 139456; *C.* **1903** I, 677). Dialkalicyanamid gewinnt man durch Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch aus geschmolzenem und flüssig gehaltenem Alkalicyanid und der berechneten Menge Alkalimetall; oder durch allmähliches Eintragen von Alkaliamid in geschmolzenes Alkalicyanid (Dt. Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 124977; *C.* **1901** II, 1100). Erdalkalisalze des Cyanamids erhält man durch Erhitzen oder Schmelzen von Titan-Stickstoff-Verbindungen mit Oxyden, Carbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Erdalkalien in Gegenwart von Kohlenstoff; Kalk gibt dabei fast ausschließlich Calciumcyanamid, Baryt ein Gemenge von Bariumcyanid und Bariumcyanamid (Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 200986; *C.* **1908** II, 838).

Darstellung des freien Cyanamids. 1. Aus Thioharnstoff. Man verreibt Thioharnstoff mit wenig Äther und der dreifachen Menge rotem Quecksilberoxyd unter Kühlung, äthert aus und verdampft die ätherische Lösung im Vakuum (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 282). Man versetzt 38 g pulverisierten Thioharnstoff mit 300 ccm Äther, fügt 10 ccm Wasser und aus 200 g Quecksilberchlorid hergestelltes Quecksilberoxyd hinzu, wobei ein Sieden des Äthers durch Eintauchen in kaltes Wasser vermieden wird; wenn der Thioharnstoff vollständig entschwefelt ist, filtriert man vom Quecksilbersulfid ab, hebt im Filtrat die ätherische Schicht ab, extrahiert die wäßr. Schicht mehrmals mit Äther und engt die vereinigten ätherischen Lösungen nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat im Vakuum ein; beim Stehen krystallisieren 17 g Cyanamid (WINTERSTEIN, KÜNG, *H.* **59**, 144). Eine wäßr. Lösung des Cyanamids läßt sich leicht darstellen durch allmähliches Eintragen von 5,5 Tln. Bleiacetat, gelöst in 11 Tln. Wasser, in eine Lösung von 1 Tl. Thioharnstoff in Kalilauge (3 Tle. KOH, 25 Tle. Wasser) (WALTHER, *J. pr.* [2] **54**, 511). — 2. Aus Cyanamidsalzen. Man gewinnt Cyanamid aus Lösungen von Natriumcyanamid durch Neutralisieren mit Schwefelsäure, Auslaugen des Glaubersalzkuchens mit absolutem Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung bis zur Krystallisation (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 164724; *C.* **1905** II, 1650). Man erhält wäßr. Lösungen von reinem Cyanamid, wenn man 1 Tl. technischen Kalkstickstoff mit 4 Tln. kaltem Wasser schüttelt, in die mit Eis gekühlte Lösung Kohlendioxyd einleitet, das ausgeschiedene krystallinische cyanamidokohlensaure Calcium auspreßt, mit Wasser verrührt, durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt und filtriert; das Filtrat enthält reines Cyanamid (ULPIANI, *G.* **38** II, 368).

Physikalische Eigenschaften und Salzbildungsvermögen des Cyanamids. Nadeln (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2503). F: 40° (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* **78**, 229; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 403), 42° (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 294). — Mit Wasserdämpfen flüchtig (PELLIZZARI, *G.* **21**, 332). — Zerfließlich; in Wasser äußerst leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Äther, wenig in Schwefelkohlenstoff (DR., *J. pr.* [2] **11**, 301); leicht löslich in Chloroform und Benzol (FR., SCH., *B.* **29**, 2503). — Molekulare Verbrennungswärme: 171,5 Cal. (bei konstantem Druck), 171,78 Cal. (bei konstantem Volum) (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 402). — Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196. — Im Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 209; **21**, 92).

Chemisches Verhalten des Cyanamids. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht Cyanamid bei ca. 150° unter heftiger Reaktion zunächst in das polymere Dicyandiamid $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ über, das aber hierbei zum Teil sogleich weiter in Ammoniak und Melam (Syst. No. 215) zerfällt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 301; **13**, 331). Auch bei längerem Aufbewahren des Cyanamids oder beim Eindampfen seiner wäßr. Lösung erfolgt Polymerisation

zu Dicyandiamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* **108**, 99; *A.* **123**, 241; ULPIANI, *G.* **38** II, 405). Dieser Vorgang wird durch Gegenwart schwacher Basen (Ammoniak, Anilin, Magnesiumoxyd) begünstigt (HAAG, *A.* **122**, 23; ULPIANI, *G.* **38** II, 381, 398, 399, 406). — Cyanamid liefert bei der Einw. von Zink und Salzsäure NH_3 und $CH_3 \cdot NH_2$ (DR., *J. pr.* [2] **11**, 320). — Vereinigt sich in ätherischer Lösung oder in konz. Salzsäure mit HCl zu der Verbindung $CH_2N_2 + 2HCl$ (S. 78) (DR., *J. pr.* [2] **11**, 315; HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 366), ebenso mit HBr in ätherischer Lösung zu der Verbindung $CH_2N_2 + 2HBr$ (S. 78) (DR.). — Beim Erhitzen von Cyanamid mit alkoholischer Kalilauge auf 100° entsteht Kaliumcyanat (EMICH, *M.* **10**, 333). Cyanamid geht in wäßr. Lösung in Gegenwart von starken Basen (Kaliumhydroxyd) oder von starken Säuren (Schwefelsäure oder Salpetersäure) in Harnstoff über; daneben bildet sich infolge der Hydrolyse des Harnstoffs etwas NH_3 (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* **78**, 230 Anm.; ULPIANI, *G.* **38** II, 399, 401, 403, 406). BAUMANN (*B.* **6**, 1373) erhielt bei der Einw. von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure auf Cyanamid neben Harnstoff wechselnde Mengen von Dicyandiamid $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ und Dicyandiamidin $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bei einem Überschuß an Cyanamid Harnstoff, Dicyandiamid und geringe Mengen Ammelid

HN:C—NH—CO
 | |
HN—CO—NH (Syst. No. 3889) und Ammoniumsulfat (vgl. auch JONA, *G.* **37** II, 558).

Cyanamidsalze geben bei der Einw. von Wasserdampf bei höherer Temperatur Ammoniak (FRANK, D. R. P. 134289; *C.* **1902** II, 774). — Cyanamid verbindet sich mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung langsam, rascher mit gelbem Schwefelammonium in konz. wäßr. Lösung zu Thioharnstoff (BAUMANN, *B.* **6**, 1375; **8**, 26). — Natriumcyanamid absorbiert in siedender, alkoholischer Lösung Kohlendioxyd und bildet das Natriumsalz der Cyancarbamidsäure $NC \cdot NH \cdot CO_2H$ (G. MEYER, *J. pr.* [2] **18**, 420). Cyanamid liefert mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge das Salz $(KS)_2C:N \cdot CN$ (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 283). — Cyanamid vereinigt sich in alkoholischer Lösung mit Salmiak beim Erhitzen in geschlossenem Rohr auf 100° zu salzsaurem Guanidin (ERLENMEYER, *A.* **146**, 259). In ähnlicher Weise entsteht mit salzsaurem Hydroxylamin salzsaures Oxyguanidin (Syst. No. 208) (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 133). — Beim Erwärmen von Cyanamid mit Kaliumnitrit in konz. wäßr. Lösung tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen Kohlendioxyd, Stickstoff und Dicyandiamid (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **8**, 331; **11**, 321). Mit Silbernitrit erhält man Silbercyanid und Silbercyanamid Ag_2CN_2 (DR., *J. pr.* [2] **11**, 324). — Cyanamid reagiert mit Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von Aminotetrazol

$HN:C\langle{NH \cdot N \atop NH \cdot N}$ (Syst. No. 4110) (HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 347, 362).

Bei der Einw. von Alkylhalogeniden auf Cyanamidsilber entstehen Dialkylcyanamide $R_2N \cdot CN$ (JACKSON, FULLER, *Am.* **23**, 494). — Methylalkoholische Salzsäure reagiert mit Cyanamid unter Bildung von Methylisoharnstoff $H_2N \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ (Syst. No. 205) (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* **33**, 810; MC KEE, *Am.* **26**, 243). Durch Erwärmen mit Phenol und absolutem Alkohol wird Dicyandiamid erhalten (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 137). — Cyanamid vereinigt sich mit Acetaldehyd unter Wasseraustritt zu einer Verbindung $C_9H_{14}ON_6$ (S. 79) (KNOP, *A.* **131**, 253). Verbindet sich mit 1 Mol. Chloral zu einer Verbindung $(C_3H_3ON_2Cl_3)_x$ (S. 79) (FILETI, SCHIFF, *B.* **10**, 426). — Konz. Ameisensäure erzeugt Harnstoff und Kohlenoxyd (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 135). Bei der Reaktion zwischen Cyanamid und Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat bildet sich

Melidoessigsäure $\begin{matrix} NH \cdot C(:NH) \cdot NH \\ HN:C —— NH —— C:N \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 3889) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 335). Cyanamid reagiert mit Thioessigsäure in Alkohol unter Bildung von Thioharnstoff (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 140). Reaktion zwischen Natriumcyanamid und Benzoylchlorid s. bei diesem, Syst. No. 911. Über das Produkt der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf Cyanamid bei 100—120° vgl. MULDER, *B.* **7**, 1631. Cyanamid verbindet sich mit Cyan zu einem gelblichen amorphen Pulver (HOFMANN, *J.* **1861**, 530). Reagiert mit Cyanessigsäure unter Bildung von cyanessigsaurem Harnstoff (BAUM, *B.* **41**, 526, 532; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 151597, 167138; *C.* **1904** II, 69; **1906** I, 797). Aus Natriumcyanamid und Chlorameisensäureäthylester in Äther entsteht Cyancarbamidsäureäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CN$, welcher mit noch unzersetztem Natriumcyanamid sich sofort in Natriumcyancarbamidsäureäthylester umsetzt; letzterer gibt mit noch vorhandenem Chlorameisensäureäthylester den Cyanamiddicarbonsäurediäthylester $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2N \cdot CN$ (S. **82**) (BÄSSLER, *J. pr.* [2] **16**, 126, 168). Mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung entsteht das Kaliumsalz des N-Cyan-harnstoffs $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ (S. 82) (HALLWACHS, *A.* **153**, **300**; vgl. WUNDERLICH, *B.* **19**, 448). Erhitzt man Cyanamid mit Rhodanammonium, so erhält man rhodanwasserstoffsaures Guanidin (VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 21). Cyanamid reagiert mit Guanidin oder besser mit Guanidinsalzen unter Bildung von Biguanid $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (S. 93) (RATHKE, *B.* **12**, 777). Mit Milchsäure in alkoholischer Lösung entsteht Harnstoff

(PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 136). Beim Erwärmen mit Salicylsäure und Alkohol entsteht Harnstoff und daneben Salicylsäureäthylester (PR.-S., *J. pr.* [2] **21**, 138). — Beim Kochen mit salzsaurem Anilin in absolutem Alkohol entsteht salzsaures Phenylguanidin $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (KÄMPF, *B.* **37**, 1681). Natriumcyanamid verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Alkylcarbonimiden Alk·N:CO und Senfölen Alk·N:CS zu Natriumsalzen der Typen Alk·NH·CO·NH·CN bezw. Alk·NH·CS·NH·CN (WUNDERLICH, *B.* **19**, 449). Wird das Silbersalz des Cyanamids mit Phenylsenföl in absolutem Alkohol gekocht, so entsteht eine Verbindung $NC \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 1628) (KÄMPF, *B.* **37**, 1682). Cyanamid verbindet sich in wäßr. Lösung mit α-Aminosäuren, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniak, zu Guanidinosäuren (STRECKER, *C. r.* **52**, 1212; *J.* **1861**, 530; BAUMANN, *A.* **167**, 83; DUVILLIER, *C. r.* **91**, 171; **104**, 1290); aus Cyanamid und Methylaminoessigsäure $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht Kreatin $H_2N \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (VOLHARD, *Z.* **1869**, 318). — Mit Alloxantin reagiert Cyanamid in wäßr. Lösung unter Bildung von Isoharnsäure $\begin{array}{l} CO \cdot NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \cdot CH \cdot NH \cdot CN \end{array}$ (Syst. No. 3774) (MULDER, *B.* **6**, 1236; vgl. FISCHER, TÜLLNER, *B.* **35**, 2563). Cyanamid gibt mit Diazomethan in Äther quantitativ ein Produkt, welches sich beim Stehen zu Trimethylisomelamin $\begin{array}{l} HN:C-N(CH_3)-C:NH \\ H_3C \cdot N-C(:NH)-N \cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3889) polymerisiert; analog reagiert Diazoäthan (PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 677).

Bestimmung. Man fällt mit gemessener, schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung im Überschuß, filtriert von entstandenem Silbercyanamid-Niederschlag ab und bestimmt im Filtrat durch Titrieren mit Ammoniumrhodanid das zur Bildung von Silbercyanamid nicht verbrauchte Silbernitrat (PEROTTI, *G.* **35** II, 228). Bestimmung im Kalkstickstoff: PEROTTI, *G.* **35** II, 230; KÜHLING, *B.* **40**, 313; KAPPEW, *L. V. St.* **70**, 454; *C.* **1909** II, 239.

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren. $CH_2N_2 + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanamid in absolutem Äther (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 315; MULDER, SMIT, *B.* **7**, 1634). Gut krystallisiert erhält man diese Verbindung durch Lösen von Cyanamid in konz. Salzsäure und Eindunsten der Lösung im Vakuum, oder durch Lösen des nach DRECHSELs Methode erhaltenen Präparates in wenig Wasser und Einengen der Lösung im Vakuum (HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 366). — Krystalle. Äußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther (D.). Leitfähigkeit: HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 366. Wird nicht durch Wasser zersetzt (D.). Verbindet sich nicht mit Platinchlorid oder Goldchlorid (D.). Die alkoholische Lösung nimmt Quecksilberoxyd auf, und beim Verdampfen krystallisiert die Verbindung $CH_2N_2 + HgCl_2 + 3H_2O$ (D.). — $CH_2N_2 + 2HBr$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 318).

Metallsalze des Cyanamids, sowie Verbindungen mit Salzen. Bei der Reaktion mit wäßr. Alkalien oder Erdalkalien wird nur 1 Wasserstoffatom des Cyanamids vertreten; die Dimetallsalze können nur auf trocknem Wege bereitet werden und verlieren beim Lösen in Wasser sofort die Hälfte des Metalls. Durch schwere Metalle werden vorzugsweise beide Wasserstoffatome im Cyanamid vertreten (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 209; **21**, 92). — $NaCHN_2$. *B.* Durch Eingießen einer Lösung von Cyanamid in absolutem Alkohol in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (D., *J. pr.* [2] **11**, 311). Feines Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit und Kohlensäure an. Zerfällt beim Schmelzen in Natriumcyanid, Ammoniak und Stickstoff. — Na_2CN_2. *B.* Beim Schmelzen von Natriumcyanamid mit Natriumamid (D., *J. pr.* [2] **21**, 90). Über andere Bildungsweisen und Darstellung s. bei Bildung des Cyanamids bezw. seiner Salze und bei technischer Darstellung von Alkalicyanamiden. Gibt beim Schmelzen mit Kohle Natriumcyanid (D.). — $NaKCN_2$ (D., *J. pr.* [2] **21**, 82). — $CuCN_2$. Braunschwarzer Niederschlag (ENGEL, *Bl.* [2] **24**, 273; D., *J. pr.* [2] **11**, 309). — Ag_2CN_2. Amorpher hochgelber Niederschlag. Leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich dagegen beim Kochen mit Ammoniak und krystallisiert beim Erkalten in mikroskopischen gelben Nadeln; dabei entsteht zugleich Dicyandiamid (D., *J. pr.* [2] **11**, 308). Bildungswärme: LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 406; *C. r.* **125**, 782. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich heftig schon unterhalb 200° (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* **108**, 94; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 407) unter Bildung von Silber, Dicyan und Stickstoff (ELLIS, *Chem. N.* **100**, 155). Im Vakuum bleibt es noch bei 360° unverändert (L.). — $MgCN_2 + (NH_3)_x$. *B.* Aus Cyanamid in flüssigem Ammoniak mit metallischem Magnesium (FRANKLIN, STAFFORD, *Am.* **28**, 105). Körnige Krystalle. Färbt sich beim Stehen rötlich. — $Ca(CHN_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von Calciumcyanamid in kaltem Wasser (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 210; KAPPEN, *L. V. St.* **68**, 304; ULPIANI, *G.* **38** II, 368) und neben Dicyandiamid beim Einengen von Auflösungen von Calciumhydroxyd

in wäßr. Cyanamidlösungen (D., *J. pr.* [2] **16**, 209; K., *L. V. St.* **68**, 304). *Darst.* Durch Einengen konz. Kalkstickstofflösungen im Vakuum (K.). Krystalle. Wäßrige Lösungen, vor Zutritt von Kohlensäure geschützt, scheiden nach ein bis mehreren Tagen Krystalle der Verbindung $(HO\cdot Ca)_2N\cdot CN + 6H_2O$ ab (K.). Bei längerem Erwärmen der wäßr. Lösung auf 40—50° entstehen Cyanamid oder Dicyandiamid und Kupferhydroxyd (K.). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung entsteht cyancarbamidsaures Calcium (S. 81) (K.; U.). — $CaCN_2$ (Calciumcyanamid). Literatur: H. IMMENDORFF, E. KEMPSKI, Calciumcyanamid (Stickstoffkalk oder Kalkstickstoff) als Düngemittel [Stuttgart 1907]; JURISCH, Salpeter und sein Ersatz [Leipzig 1908], S. 257—293. Über Bildungsweisen und Darstellung des Calciumcyanamids vgl. Bildung des Cyanamids bezw. seiner Salze und technische Darstellung von Alkali- und Erdalkalisalzen des Cyanamids. — Calciumcyanamid besteht nach mikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen aus unregelmäßig begrenzten Krystallkörnern, welche im polarisierten Licht Doppelbrechung zeigen (KAPPEN, *L. V. St.* **68**, 1326). Beim Lagern des Calciumcyanamids bildet sich Dicyandiamid (PEROTTI, *R. A. L.* [5] **15** I, 48; vgl. auch ULPIANI, *G.* **38** II, 393). Calciumcyanamid ist in der Hitze sehr beständig, zerfällt aber mit kaltem Wasser sofort in $Ca(CHN_2)_2$ und Calciumhydroxyd (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 210; KAPPEN, *L. V. St.* **68**, 304). Durch halbstündiges Kochen von rohem Calciumcyanamid mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser wird Dicyandiamid gebildet (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4533). Durch Einw. von 66%iger, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure entstehen schwefelsaures Dicyandiamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ und etwas Ammoniumsulfat (JONA, *G.* **37** II, 558). Chemische Umwandlung des Calciumcyanamids im Erdboden: ULPIANI, *G.* **38** II, 358; LÖHNIS, MOLL, *C.* **1909** I, 310; KAPPEN, *C.* **1909** I, 310. Giftwirkungen des Calciumcyanamids und seiner Zersetzungsprodukte: STRITT, *C.* **1909** I, 1027. Zur Frage der Zersetzung durch Bakterien vgl.: LÖHNIS, *C.* **1905** I, 1731; LÖHNIS, SABASCHNIKOW, *C.* **1908** I, 1316; KAPPEN, *C.* **1908** I, 2198; STUTZER, *C.* **1908** I, 2199; ULPIANI, *G.* **38** II, 358; LÖHNIS, MOLL, *C.* **1909** I, 310; KAPPEN, *C.* **1909** I, 310. — Das nach dem FRANK-CAROschen Verfahren dargestellte rohe Calciumcyanamid kommt unter der Bezeichnung „Kalkstickstoff" in den Handel; das unter Zusatz von Calciumchlorid bereitete Produkt wird „Stickstoffkalk" genannt; vgl. IMMENDORFF, KEMPSKI, Calciumcyanamid (Stickstoffkalk oder Kalkstickstoff) als Düngemittel [Stuttgart 1907]. Über Verwendung als Düngemittel vgl.: Cyanid-Gesellschaft, D. R. P. 152260, 154505; *C.* **1904** II, 271, 1079; PEROTTI, *C.* **1905** I, 117; *R. A. L.* [5] **14** I, 174; *C.* **1905** II, 1507; **1907** I, 907, 1341; *R. A. L.* [5] **16** II, 704; *C.* **1908** I, 1415; OTTO, *C.* **1905** I, 117; VON SEELHORST, MÜTHER, *C.* **1905** II, 1821; VON FEILITZEN, *C.* **1906** I, 584; WEIN, *C.* **1906** I, 585; *C.* **1906** II, 1454; BARTSCH, *C.* **1906** I, 585; STROHMER, *C.* **1906** I, 781; SEBELIEN, *C.* **1906** II, 352; ASŌ, *C.* **1906** II, 549; INAMURA, *C.* **1906** II, 550; MÜNTZ, NOTTIN, *C.* **1907** II, 835; *C. r.* **147**, 902; E. POLLACCI, G. POLLACCI, *C.* **1907** II, 2072; D. R. P. 210808; *C.* **1909** II, 163; AULARD, *C.* **1907** II, 1651; WAGNER, DORSCH, HALS, POPP, *L. V. St.* **66**, 285; UCHIYAMA, *C.* **1908** I, 880; SANTE DE GRAZIA, *C.* **1908** I, 2198; II, 1060; **1909** I, 869; HASELHOFF, *C.* **1908** I, 2199; STUTZER, *C.* **1908** II, 632; KAPPEN, *L. V. St.* **68**, 301; NAZARI, *R. A. L.* [5] **17** II, 334. Anwendung zur Absorption nitroser Dämpfe: Norsk Hydro-Elektrisk Kvadstofaktieselskab, D. R. P. 206649; *C.* **1909** I, 1127. — $(HO\cdot Ca)_2N\cdot CN + 6H_2O$. *B.* Scheidet sich bei längerem Stehen einer konz. wäßr. Lösung von Calciumcyanamid (G. MEYER, *J. pr.* [2] **18**, 425) oder aus wäßr., vor Kohlensäurezutritt geschützten Lösungen von $Ca(CHN_2)_2$ krystallinisch aus (KAPPEN, *L. V. St.* **68**, 305). Glänzende Nadeln (M.). Rhombische Krystalle (K.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (M.; K.). — $BaCN_2$. Über Bildung und Darstellung vgl. Bildung des Cyanamids bezw. seiner Salze und technische Darstellung von Alkali- und Erdalkalisalzen des Cyanamids. Wird als flockiger amorpher Niederschlag erhalten, wenn man zu einer Lösung von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol eine methylalkoholische Lösung von Cyanamid gibt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 314). Beim Erhitzen mit Methan, Äthylen, Acetylen, Benzol oder Kohlenoxyd auf 600—800° entsteht Bariumcyanid (Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 197394; *C.* **1908** I, 1748). — $HgCN_2$. Weißer Niederschlag; löslich in verdünnter Salzsäure (ENGEL, *Bl.* [2] **24**, 273). — $HgCl_2 + H_2N\cdot CN + 3H_2O$. Krystalle aus wäßr. Lösung. In Wasser leicht löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 318). — $PbCN_2$. Blaßgelber amorpher Niederschlag, der sehr rasch citronengelb und krystallinisch wird; unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren (D., *J. pr.* [2] **11**, 309).

Umwandlungsprodukte des Cyanamids.

Verbindung $C_9H_{14}ON_6$. *B.* Acetaldehyd löst Cyanamid und verwandelt sich mit demselben in 24 Stunden in einen harzigen Körper, welcher in Alkohol gelöst und durch Äther gefällt wird (KNOP, *A.* **131**, 253). — Amorph. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Anilin, Chloroform oder Benzol blättrig gefällt.

Cyanamidchloral $[C_3H_3ON_2Cl_3]_x = (CCl_3\cdot CHO + H_2N\cdot CN)_x$. *B.* Cyanamid vereinigt sich heftig mit Chloral; den so erhaltenen Sirup erwärmt man auf 100°, wobei er unter Auf-

blähen in eine gelblichweiße faserige Verbindung übergeht (R. SCHIFF, FILETI, *B.* **10**, 426). — Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Scheidet sich aus diesen Lösungen als klebriges, an der Luft erhärtendes Harz ab. Bräunt sich bei 210° unter Zersetzung.

Acetylcyanamid $C_3H_4ON_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Acetylchlorid wirkt äußerst heftig auf Cyanamid ein; läßt man beide Stoffe in ätherischer Lösung aufeinander wirken, so erhält man ein Gemenge von salzsaurem Acetylcyanamid und salzsaurem Cyanamid (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 344). — *Darst.* Man trägt allmählich 58 g mit dem gleichen Volum Äther verdünntes Essigsäureanhydrid in ein siedendes Gemisch von 73 g trocknem Natriumcyanamid und 700 ccm absolutem Äther ein, digeriert 3—4 Stunden, filtriert das ausgeschiedene Natrium-Acetylcyanamid ab, entfernt das beigemischte Cyanamid durch Waschen mit Äther, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit Silbernitratlösung und zerlegt das in Äther suspendierte Silber-Acetylcyanamid mit Schwefelwasserstoff (MERTENS, *J. pr.* [2] **17**, 4, 7). — Stark saurer Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther, unlöslich in Benzol (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,5 \times 10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 304). Verhalten gegen Ammoniak: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 256. Wandelt sich beim Erhitzen explosionsartig in eine feste Masse um (M.). Salze: MERTENS. — $NaC_3H_3ON_2$. Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril und hinterläßt Natriumcyanat. — $AgC_3H_3ON_2$. Weißer krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und (unter Zersetzung) in Salpetersäure. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril, verpufft aber nicht.

Diacetylcyanamid $C_5H_6O_2N_2$ = $(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot CN$. *B.* Silber-Acetylcyanamid wird mit absolutem Äther übergossen und mit salzsäurefreiem Acetylchlorid auf dem Wasserbade digeriert (MERTENS, *J. pr.* [2] **17**, 14). — Tafeln (aus Äther). Zersetzt sich bei 65°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

Butyrylcyanamid $C_5H_8ON_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Man erhält das Silbersalz, wenn man das aus Natriumcyanamid, Buttersäureanhydrid und Äther dargestellte Natrium-Butyrylcyanamid in wäßr. Lösung mit Silbernitrat fällt (MERTENS, *J. pr.* [2] **17**, 18). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,12 \times 10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 305). — $NaC_5H_7ON_2$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (M.). — $AgC_5H_7ON_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure (M.).

Isovalerylcyanamid $C_6H_{10}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Wie bei Acetylcyanamid (MERTENS, *J. pr.* [2] **17**, 24, 27). — Stark saurer Sirup. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird beim Erhitzen unter explosionsartigem Geräusch fest (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,39 \times 10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 305). — $AgC_6H_9ON_2$. Weißer, undeutlich krystallinischer Körper (M.).

N-Cyan-succinamidsäure, Succincyaminsäure $C_5H_6O_3N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Man vermischt die wäßr. Lösungen von 8 Tln. Kaliumhydroxyd und 3 Tln. Cyanamid und setzt unter Kühlung allmählich 7,2 Tle. Bernsteinsäureanhydrid zu. Nachdem dieses in Lösung gegangen, versetzt man die Flüssigkeit mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung und läßt mehrere Tage unter Kühlung stehen, wobei sich das cyansuccinamidsaure Kalium ausscheidet. Zur Reinigung versetzt man seine wäßr. Lösung mit einer konz. Bariumnitratlösung, erhitzt zum Sieden, filtriert vom ausgeschiedenen Bariumsuccinat ab, fällt mit Silbernitrat das cyansuccinamidsaure Silber, löst es in Ammoniak, filtriert und fällt das Filtrat wieder mit Salpetersäure; das getrocknete Silbersalz zerlegt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine Suspension in Äther, filtriert das Silbersulfid ab und läßt den Äther verdunsten (MÖLLER, *J. pr.* [2] **22**, 197, 203, 206). — Lanzettförmige Blätter. F: 128° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, äußerst leicht in Wasser (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 3×10^{-4} (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 308). — Zersetzt sich in wäßr. Lösung, namentlich in Gegenwart von Säuren, rasch in Cyanamid und Bernsteinsäure (M.). Starke zweibasische Säure. Die neutralen Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, jene der Alkalien und Erden in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol (M.). — Salze: MÖLLER. $Na_2C_5H_4O_3N_2 + 5H_2O$. Schwertförmige Blätter. — $K_2C_5H_4O_3N_2 + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_5H_5O_3N_2$. Prismen. — $Ag_2C_5H_4O_3N_2$. Flockiger weißer Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Leicht löslich in Ammoniak. — $CaC_5H_4O_3N_2 + 4H_2O$. Lange lanzettförmige Blätter. — $BaC_5H_4O_3N_2 + 2H_2O$. Blättchen. Die wäßr. Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen in Cyanamid und Bariumsuccinat.

N.N'-Dicyan-succinamid, Succincyamid $C_6H_6O_2N_4$ = $NC\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung des Succincyamids entsteht neben Succincyaminsäure beim Erwärmen von Bernsteinsäureester mit Natrium und Cyanamid in alkoholischer Lösung und beim Erwärmen von in absolutem Äther suspendiertem Natriumcyanamid mit Succinylchlorid (MÖLLER, *J. pr.* [2] **22**, 214). Das freie Succincyamid gewinnt man durch Zerlegen des in Alkohol suspendierten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff (M., *J. pr.* [2] **22**, 220). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Alkohol), die rasch das Krystallwasser verlieren und dann bei 104—105° schmelzen (M.). Das wasserfreie Succincyamid löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, gar nicht in Chloroform und Äther (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,7\times 10^{-5}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 308). — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanamid (M.). — $Ag_2C_6H_4O_2N_4 + {}^1/_2H_2O$. *Darst.* Das rohe Succincyamidnatrium wird in Wasser gelöst, mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei Succincyamidsilber ungelöst bleibt, während succincyaminsaures Salz in Lösung geht (M.). Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Cyanamid-N-carbonsäure, Cyancarbamidsäure $C_2H_2O_2N_2$ = $HO_2C\cdot NH\cdot CN$. *B.* Die Alkali- und Erdalkalisalze des Cyanamids absorbieren direkt Kohlendioxyd unter Bildung von cyancarbamidsauren Salzen (G. MEYER, *J. pr.* [2] **18**, 419; KAPPEN, *L. V. St.* **68**, 306). — Die freie Cyancarbamidsäure existiert nicht; sie wird schon durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben, zerfällt aber im Momente des Freiwerdens sofort in Kohlendioxyd und Cyanamid (G. M.). — Es sind nur zweibasische Salze $Me_2^IC_2O_2N_2$ bekannt. Ihre Konstitution ist nach HANTZSCH, WOLVEKAMP (*A.* **331**, 270) wahrscheinlich: $(MeO)_2C:N\cdot CN$. Salze der schweren Metalle scheinen nicht zu existieren (G. M.). Die Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Cyanamidsilber (G. M.). Mit Bleiessig erhält man einen Niederschlag von Bleicarbonat, während Cyanamid in Lösung geht (G. M.). Wirkung des Kalium- und Calcium-Salzes bei der Verwendung als Düngemittel und Umwandlung derselben in Nitrate im Boden: SHUTT, CHARLTON, *Chem. N.* **94**, 150.

$Na_2C_2O_2N_2$. *Darst.* Man leitet Kohlendioxyd in eine siedende alkoholische Lösung von Natriumcyanamid (G. M.). Amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in öligen Tropfen fällbar. Geht beim Schmelzen in das isomere Natriumcyanat über. — $K_2C_2O_2N_2$. Amorph. Wird aus der wäßr. Lösung durch absoluten Alkohol ölig gefällt (G. M.). — $CaC_2O_2N_2 + 5H_2O$. Nadeln (G. M.). In feuchtem Zustand sehr zersetzlich (KAPPEN, *L. V. St.* **68**, 307). Die wäßr. Lösung zersetzt sich schon bei 40° bis 50° sehr schnell in Cyanamid und Calciumcarbonat (G. M.). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in mit Wasser verrührtes cyancarbamidsaures Calcium entstehen Cyanamid und Calciumcarbonat (ULPIANI, *G.* **38** II, 369). 1 Tl. des wasserhaltigen Salzes löst sich in 73 Tln. 7%igen Ammoniaks bei 18° (G. M.). Verliert beim Erwärmen nur $4H_2O$ (G. M.) und wandelt sich dabei in Dicyandiamid $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ und Calciumcarbonat um (U.). — $SrC_2O_2N_2 + 2^1/_4$ (?) H_2O. Körniges Pulver. In Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz (G. M.). — $BaC_2O_2N_2 + 1^1/_2H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag (G. M.).

Äthylester, Cyanurethan $C_4H_6O_2N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus Cyanamiddicarbonsäurediäthylester (S. 82) und alkoholischer Kalilauge entsteht unter starker Wärmeentwicklung Kalium-Cyancarbamidsäureäthylester; aus dem Kaliumsalz wird durch verdünnte Säure der freie Ester abgeschieden (BAESSLER, *J. pr.* [2] **16**, 148). — Stark saurer Sirup. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (BAESS.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,7\times 10^{-4}$ (BADER, *Ph. Ch.* **6**, 307). — Zerfällt, längere Zeit mit Wasser gekocht, in Kohlendioxyd, Alkohol und Cyanamid. Verändert sich sehr leicht durch Stehen, namentlich an der Sonne, und sehr heftig beim Destillieren. Verbindet sich sehr lebhaft mit Basen (BAESS.).

$C_4H_6O_2N_2 + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Esters (BAESS.). Zerfließliches Krystallpulver. Löst sich äußerst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Äther. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so geht sie in Allophansäureester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ über.

$NaC_4H_5O_2N_2$. *B.* Aus Cyanamiddicarbonsäurediäthylester und Natriumäthylat bei 150° in geschlossenem Rohr (BAESS., *J. pr.* [2] **16**, 143). Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Erhitzen in Natriumcyanat und Äthylcarbonimid. — $KC_4H_5O_2N_2$. Nadeln. F: 199° (BAESS.). — $HO\cdot CuC_4H_5O_2N_2$. Saftgrüner krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und in Ammoniak (BAESS.). — $AgC_4H_5O_2N_2$. Weißer käsiger Niederschlag (BAESS.).

Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CN$ oder $(C_2H_5\cdot O)_2C:N\cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Cyancarbamidsäure-äthylesters und Äthyljodid bei 150° (BAESSLER,

J. pr. [2] **16**, 159). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 213°. Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther. Sehr beständig.

N-Cyan-harnstoff, Cyanaminoformamid, Cyansäureureid, Allophansäurenitril $C_2H_3ON_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Entsteht beim Kochen von Dicyandiamid $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ mit Barytwasser (HALLWACHS, *A.* **153**, 295) oder mit Kalkwasser (ULPIANI, *G.* **38** II, 387). Durch Stehenlassen einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanat mit Cyanamid (HALLWACHS, *A.* **153**, 300). — *Darst.* Man löst 1 Tl. Cyanamid und 2 Tle. Kaliumcyanat in Wasser, läßt 24 Stunden stehen, dann zerstört man durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure das freie Cyanat, fällt mit Silbernitrat das Silbersalz des Cyanharnstoffs, verteilt es in warmem Wasser, zersetzt mit Salzsäure, filtriert vom Silberchlorid ab und läßt die Lösung krystallisieren (HA.). — Nadeln. Fängt schon bei 100° an, sich zu zersetzen (HA.). Besitzt Säurenatur und zerlegt Carbonate (HA.). — Geht beim Erwärmen mit wäßr. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 60—70° in Biuret $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ über (BAUMANN, *B.* **8**, 709). Liefert beim Kochen mit Schwefelammonium Thiobiuret $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (WUNDERLICH, *B.* **19**, 452; HECHT, *B.* **25**, 749; ULPIANI, *G.* **38** II, 386). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Salmiaklösung in geschlossenem Rohr auf 140° entsteht Dicyandiamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 88). Beim Erhitzen von Cyanharnstoff mit alkoholischer Kalilauge erfolgt Spaltung in Cyansäure und Cyanamid (EMICH, *M.* **10**, 343).

$NaC_2H_2ON_3$ (HA.). — $KC_2H_2ON_3$. Rinden (HA.). — $Cu(C_2H_2ON_3)_2 + 4H_2O$. Blaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung scheidet beim Kochen ein dunkelgrünes Pulver $CuC_2HON_3 + 2H_2O$ aus (charakteristische Reaktion) (HA.; ULPIANI, *G.* **38** II, 385, 393). — $CuC_2HON_3 + 2H_2O$. Dunkelgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kalter Essigsäure (HA.). — $AgC_2H_2ON_3$. Farbloses amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht in Ammoniak. Scheidet sich aus der wäßr.-ammoniakalischen Lösung in Nadeln aus (HA.). — $Ba(C_2H_2ON_3)_2 + 3H_2O$. Äußerst leicht löslich in Wasser, wenig in heißem absolutem Alkohol (HA.).

Ammoniakdicarbonsäuredinitril, Dicyanimid $C_2HN_3 = NC\cdot NH\cdot CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1 Tl. Kaliumcyanid mit 2 Tln. Quecksilbercyanid zur Rotglut (BANNOW, *B.* **4**, 253; **13**, 2201). Kaliumsalz. Nadeln. — AgC_2N_3.

Cyanamiddicarbonsäurediäthylester, Di-carbäthoxy-cyanamid, Ammoniaktricarbonsäure-diäthylester-nitril $C_7H_{10}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2N\cdot CN$. *B.* Aus Natriumcyanamid und Chlorameisensäureäthylester entsteht zunächst Cyancarbamidsäureäthylester, welcher auf noch unzersetztes Natriumcyanamid heftig einwirkt unter Bildung von Natriumcyancarbamidsäureäthylester; letzterer reagiert alsdann langsam mit Chlorameisensäureäthylester und bildet damit den Cyanamiddicarbonsäurediäthylester (BAESSLER, *J. pr.* [2] **16**, 126, 167). — *Darst.* Man übergießt 150 g völlig trocknes Natriumcyanamid mit 500 g absolutem Äther und gibt allmählich 254 g Chlorameisensäureäthylester hinzu; ist die lebhafte Einw. vorüber, so digeriert man das Gemenge (8—12 Tage lang), bis der Geruch nach Chlorameisenester verschwunden ist, filtriert, zieht den Rückstand anhaltend mit Äther aus, destilliert die ätherischen Flüssigkeiten ab, schüttelt den Rückstand anhaltend mit Wasser von 35° bis 40° aus, bringt ihn durch Eis zum Erstarren, trocknet über Schwefelsäure und krystallisiert aus Äther um (B., *J. pr.* [2] **16**, 126, 135). — Prismen. F: 32,8°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff. — Zerfällt beim Destillieren in Kohlendioxyd, Äthylisocyanat und Isocyanursäuretriäthylester. Entwickelt mit Wasser schon bei 50° Kohlendioxyd; erhitzt man zum Kochen, so tritt zunächst Spaltung in Kohlendioxyd, Alkohol und Cyancarbamidsäureäthylester ein; der Ester zersetzt sich dann weiter in Kohlendioxyd, Alkohol und Cyanamid. Von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilauge wird der Ester in die Alkalisalze des Cyancarbamidsäureäthylesters übergeführt. Alkoholisches Ammoniak spaltet den Ester rasch unter Bildung von Cyancarbamidsäureäthylester.

Diamid-imid der Kohlensäure, Guanidin.

Kohlensäure-diamid-imid, Carbamidsäure-amidin, Guanidin $CH_5N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. Über eine vielleicht existierende cis-trans-Isomerie bei Guanidin-Abkömmlingen s. v. CORDIER, *C.* **1906** I, 340; *M.* **27**, 697.

Vorkommen. In kleiner Menge im Runkelrübensaft (v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2651). In etiolierten Wickenkeimlingen (SCHULZE, *B.* **25**, 658; H. **17**, 196, 215; *L. V. St.* **46**, 65).

Bildung. Bei der Elektrolyse von konz. wäßr. Ammoniak unter Anwendung von Gaskohle-Elektroden (MILLOT, *Bl.* [2] **46**, 244). — Aus Orthokohlensäuretetraäthylester $C(O\cdot C_2H_5)_4$ und wäßr. Ammoniak bei 150° (HOFMANN, *A.* **139**, 114). Aus gasförmigem Phosgen und Ammoniakgas, neben Harnstoff, Melanurensäure (Syst. No. 3889), Cyanursäure (BOU-

CHARDAT, *C. r.* **69**, 961; *Z.* **1870**, 58) und Cyamelid (STUER, *B.* **38**, 2326). — Aus Chlorpikrin $CCl_3\cdot NO_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° unter Druck (HOFMANN, *A.* **139**, 112; *B.* **1**, 145). — Aus Knallquecksilber (Bd. I, S. 722) und wäßr. Ammoniak bei 60—70°, neben Harnstoff und Fulmitetraguanurat (Bd. I, S. 723) (STEINER, *B.* **8**, 520. 1177). — Aus Jodcyan und alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (BANNOW, *B.* **4**, 162; vgl. OSSIKOWSKI, *Bl.* [2] **18**, 161; SCHENCK, *Ar.* **247**, 491). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Salmiak in Alkohol auf 100° in geschlossenem Rohr (ERLENMEYER, *A.* **146**, 259). Beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—200° (DELITSCH, *J. pr.* [2] **8**, 240; **9**, 2; VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 15) oder von Rhodanammonium und Cyanamid auf 100° (V., *J. pr.* [2] **9**, 21) entsteht rhodanwasserstoffsaures Guanidin. — Aus wasserfreiem Biuret $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ und Chlorwasserstoffgas bei 160—170° (FINCKH, *A.* **124**, 332). Bei der Oxydation von salzsaurem Dicyandiamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure bei 100° (BAUMANN, *B.* **7**, 1771). Aus Dicyandiamid $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ und Königswasser (ULPIANI, D. R. P. 209431; *C.* **1909** I, 1915). — Durch Einw. von Bariumpermanganat auf Arginin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ in wäßr. Lösung bei 30—60° (BÉNECH, KUTSCHER, *H.* **32**, 278; KU., *H.* **32**, 413). Bei der Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Guanin $\begin{array}{c} NH\cdot CO\cdot C\text{——}NH \\ HN:C\cdot NH\cdot C\cdot N:CH \end{array}$ (Syst. No. 4136) (STRECKER, *A.* **118**, 159). — Durch längeres Erhitzen von Hippomelanin (Syst. No. 4870) mit 3%iger schwach salzsaurer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung (RIESSER, RONA, *H.* **61**, 12). Neben Harnstoff bei der Oxydation von Thymus-Nucleinsäure mit Calciumpermanganat in alkalischer Lösung (KUTSCHER, SEEMANN, *B.* **36**, 3024). Bei der Oxydation von Leim in siedender wäßr. Lösung mit Barium- oder besser Calciumpermanganat (KUTSCHER, ZICKGRAF, *C.* **1903** II, 211; ZI., *H.* **41**, 259; KU., SCHENCK, *B.* **38**, 458). Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Oxydation von Hühnereiweiß durch Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (F. LOSSEN, *A.* **201**, 369; vgl. ZICKGRAF, *H.* **41**, 261; ORGLMEISTER, *B. Ph. P.* **7**, 21). — Guanidin entsteht neben Kohlendioxyd und Harnstoff bei der bakteriellen Vergärung des Guanins (ULPIANI, CINGOLANI, *R. A. L.* [5] **14** II, 596; *G.* **36** II, 73). Bei der Selbstverdauung des Pankreas (KUTSCHER, OTORI, *H.* **43**, 93).

Darstellung. Man erhitzt trocknes Rhodanammonium in einer Retorte mit Thermometer 20 Stunden auf 180—190°, zieht die Schmelze mit Wasser aus, dampft die wäßr. Lösung etwas ein und reinigt das auskrystallisierende rhodanwasserstoffsaure Guanidin durch Tierkohle und Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol; man löst 100 Tle. desselben in möglichst wenig heißem Wasser, versetzt mit einer konz. Lösung von 58 Tln. reinem Kaliumcarbonat, engt die Lösung zuerst über freiem Feuer, dann im Wasserbad stark ein, kocht den Rückstand mit 200 Tln. Alkohol, filtriert heiß das ungelöste kohlensaure Guanidin ab und krystallisiert es aus Wasser um (VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 21). Die Darstellung aus Rhodanammonium gibt bessere Ausbeute und verläuft rascher, wenn man das Erhitzen des Rhodanammoniums unter Zusatz eines Schwermetall-Oxydes oder -Salzes (z. B. Bleisulfat) in einer Ammoniakatmosphäre vornimmt (GOLDBERG, SIEPERMANN, FLEMMING, D. R. P. 97820; *C.* **1898** II, 695). Man kann auch ein Schwermetallrhodanid in einer Ammoniakatmosphäre oder ein Ammoniakdoppelsalz der Schwermetallrhodanide im Autoklaven erhitzen (GO., SIE., FL.). — Man erhitzt Cyanamid mit Salmiak in alkoholischer Lösung einige Zeit in geschlossenem Rohr auf 100° (ERLENMEYER, *A.* **146**, 258; vgl. FRANK, *Ch. Z.* **30**, 449). Man führt Dicyandiamid durch Königswasser in Guanidinnitrat über (ULPIANI, D. R. P. 209431; *C.* **1909** I, 1915).

Darstellung von freiem Guanidin in Lösung: Man löst Guanidincarbonat in verdünnter Schwefelsäure, fällt aus der mit Wasser verdünnten Lösung die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd und engt die von Bariumsulfat abfiltrierte Lösung unter 12—15 mm Druck auf 10 ccm ein (RAMSAY, *B.* **41**, 4386). — Eine für Umsetzungen brauchbare, alkoholische Lösung von freiem Guanidin erhält man, wenn man rhodanwasserstoffsaures Guanidin in einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge von Natriumäthylat löst (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 41).

Eigenschaften. Stark kaustische, krystallinische Masse (STRECKER, *A.* **118**, 159). Zerfließlich (ST.). Lösungswärme: MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 88. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 102. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 367. Guanidin ist eine sehr starke einsäurige Base (vgl.: OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 367; KURNAKOW, *J. pr.* [2] **51**, 236; GROSSMANN, SCHÜCK, *Ch. Z.* **30**, 1205; MORRELL, BELLARS, *Soc.* **91**, 1012; HOFMANN, BUCHNER, *B.* **42**, 3389). Es zieht aus der Luft Kohlensäure an (STRECKER, *A.* **118**, 159). Bestimmung der Hydrolyse des Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **93**, 660. Salzbildung mit Farbstoffsäuren: SUIDA, *H.* **50**, 187. Neutralisationswärme: MAT.

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen des Guanidinhydrochlorids während einiger Minuten auf 185° entsteht Biguanid $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 543). Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin auf 180—190° entstehen CO_2, NH_3, Melamin

$\begin{array}{l} HN:C\text{——}NH\text{——}C:NH \\ \quad NH-C(:NH)-NH \end{array}$ (Syst. No. 3889) und etwas Melam (S. 169) (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 91). — Kohlensaures Guanidin wird durch konz. wäßr. Chromsäure-Lösung in der Kälte momentan zerstört (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **127**, 1029). Es zersetzt sich mit alkalischer Hypochloritlösung sofort und färbt sich dabei tiefgelb, dann orangerot (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 1042). Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf kohlensaures oder salzsaures Guanidin werden $^2/_3$ des Stickstoffs als Gas entwickelt; ferner treten Ameisensäure und Cyansäure auf (EMICH, *M.* **12**, 26; DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1232). Bei der Einw. einer wäßrigen Chlorkalk-Lösung auf kohlensaures Guanidin, das in wenig Eisessig gelöst ist, entsteht Chlorguanidin CH_4N_3Cl (KAMENSKI, *B.* **11**, 1602). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. kohlensaures Guanidin entsteht Bromguanidin CH_4N_3Br; bringt man 3 Mol.-Gew. Brom mit 1 Mol.-Gew. kohlensaurem Guanidin zusammen, fügt Wasser hinzu und trennt das ausfallende Öl sofort von der wäßr. Flüssigkeit, so erhält man die Verbindung $CH_5N_3 + HBr + Br_2$ (S. 86) (KAMENSKI, *B.* **11**, 1600). Verhalten von Guanidinsalzen gegen Jod: RECHENBERG, *B.* **11**, 870. Rauchende Salpetersäure erzeugt aus Guanidinsalzen Nitroguanidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$ (s. S. 126) (JOUSSELIN, *C. r.* **85**, 548; *J.* **1877**, 352; *C. r.* **88**, 814, 1086; PELLIZZARI, *G.* **21** II, 405; THIELE, *A.* **270**, 15). — Guanidin zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Ammoniak und Harnstoff (BAUMANN, *B.* **6**, 1376; FLEMMING, *Ch. Z.* **24**, 56). Beim Erhitzen des kohlensauren Guanidins mit alkoholischem Kali entsteht Kaliumcyanat, beim Glühen mit Ätzkalk Cyanamid (EMICH, *M.* **10**, 334). Beim Kochen der Guanidinsalze mit verdünnter Schwefelsäure treten Ammoniak und Kohlendioxyd auf (OSSIKOWSKI, *B.* **5**, 668). — Kohlensaures Guanidin liefert mit Hydrazinhydrat die Verbindung $\begin{array}{l} \quad NH\text{————}NH \\ H_2N\cdot N:C-N(NH_2)-C:N\cdot NH_2 \end{array}$ (Syst. No. 3888) (STOLLÉ, BOWLES, *B.* **41**, 1101).

Guanidin liefert bei der Einw. von Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade ein Gemisch von Methylguanidin und symm. Dimethylguanidin (SCHENCK, *Ar.* **247**, 470). Schwefelsaures Guanidin reagiert mit Dimethylsulfat in geschlossenem Rohr bei 150—160° unter Bildung von symm. Dimethyl- und symm. Trimethylguanidin (SCH.). — Guanidin und Acetaldehyd: SCHIFF, *B.* **11**, 834. Aus äquimolekularen Mengen von kohlensaurem Guanidin und Acetylaceton entsteht 2-Imino-4.6-dimethyl-dihydropyrimidin $\begin{array}{l} HN:C\text{——}NH\text{==}C\cdot CH_3 \\ \quad NH-C(CH_3):CH \end{array}$ (Syst. No. 3565) (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] **7**, 791). Guanidin liefert beim Erwärmen mit Mesityloxyd $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$ Imino-trimethyl-tetrahydropyrimidin $\begin{array}{l} HN:C\text{——}N\text{==}C\cdot CH_3 \\ \quad NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2 \end{array}$ (Syst. No. 3564); bei Anwendung von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin und alkoholischem Natriumäthylat entsteht mit Mesityloxyd die Verbindung $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3163). Beim Erwärmen mit Phoron $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ entsteht die Verbindung $\begin{array}{l} HN:C\text{——}N\text{==}C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2 \\ \quad NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2 \end{array}$ (Syst. No. 3774) (W. TRAUBE, SCHWARTZ, *B.* **32**, 3171). Guanidin gibt mit Zuckerarten in alkoholischer Lösung krystallinische Verbindungen (S. 87) (MORRELL, BELLARS, *C.* **1905** II, 402; *Soc.* **91**, 1010). — Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins auf 200—230° entstehen Guanamine $\begin{array}{l} HN:C\text{——}N\text{==}C\cdot Alk \\ \quad NH\cdot C(:NH)\cdot NH \end{array}$ (Syst. No. 3888) (NENCKI, *B.* **7**, 776, 1584; **9**, 229; BANDROWSKI, *B.* **9**, 240; WEITH, *B.* **9**, 458; HAAF, *J. pr.* [2] **43**, 78). Beim Kochen von kohlensaurem Guanidin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entstehen Anhydrodiacetylguanidin $\begin{array}{l} CH_3\cdot C-NH \\ \quad N-C:N\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3559) und symm. Diacetylguanidin; werden auf 10 g kohlensaures Guanidin nur 30 g Essigsäureanhydrid verwendet, so bildet sich essigsaures Monoacetylguanidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 450, 467). Aus kohlensaurem Guanidin und überschüssigem Propionylchlorid entstehen Anhydrodipropionylguanidin $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH_2\cdot C-NH \\ \quad N-C:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3562), Dipropionylguanidin $HN:C(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$ und andere Verbindungen (K., *Ar.* **241**, 468). Beim Erhitzen von Guanidinhydrochlorid mit Säurechloriden im geschlossenen Rohr entstehen die salzsauren Salze der Monoacyl-guanidine $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot Alk$ (K., *Ar.* **241**, 470). Überschüssiges Guanidin gibt in konz. wäßr. Lösung mit Chloressigsäure bei 60° Guanidinoessigsäure $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; analog reagieren α-Brompropionsäure und andere α-halogenierte Monocarbonsäuren (RAMSAY, *B.* **41**, 4386). Guanidin reagiert mit Malonsäurediäthylester unter Bildung von Dioxo-imino-hexahydropyrimidin

(Malonylguanidin) $\begin{array}{l}HN:C\cdot NH\cdot CO\\ \quad\;\;\dot{}\qquad\qquad\dot{}\\ \quad\;\; NH\cdot CO\cdot CH_2\end{array}$ (Syst. No. 3615) (MICHAEL, *Am.* **9**, 221; *J. pr.* [2] **49**, 35; W. TRAUBE, *B.* **26**, 2553). Analog entsteht 4.6-Dioxo-2-imino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3618) aus Guanidin und Diäthylmalonsäurediäthylester beim Erhitzen mit alkoholischem Natriumäthylat (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 352; Chem. Fabrik SCHERING, D. R. P. 189076; *C.* **1908** I, 76), beim Vermischen von Guanidin in alkoholischer Lösung mit Diäthylmalonylchlorid (E. F., D.; MERCK, D. R. P. 158890; *C.* **1905** I, 842), sowie aus einem Guanidinsalz und Diäthylmalonsäure in Schwefelsäure beim Erhitzen mit Oleum, Chlorsulfonsäure oder Phosphorpentoxyd (Basler Chem. Fabrik, D. R. P. 204795; *C.* **1909** I, 233). Guanidin vereinigt sich in alkoholischer Lösung mit Cyanessigsäureäthylester zu einem Gemisch von Cyanacetylguanidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ und Oxo-diimino-hexahydropyrimidin $\begin{array}{l}HN:C\text{———}NH\text{———}CO\\ \quad\;\; NH-C(:NH)-CH_2\end{array}$ (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, *B.* **33**, 1375; D. R. P. 115253; *C.* **1900** II, 1168); bei Anwendung von Natrium-Cyanessigsäureäthylester entsteht nur Oxo-diimino-hexahydropyrimidin (W. T., D. R. P. 134984; *C.* **1902** II, 1165). Die Kondensation mit Diäthylcyanessigsäureäthylester führt ohne oder mit Kondensationsmittel zum entsprechenden Pyrimidinderivat (CONRAD, *A.* **340**, 323; BAYER & Co., D. R. P. 158592; *C.* **1905** I, 636; MERCK, D. R. P. 162657, 168405; *C.* **1905** II, 1061; **1906** I, 1199). Guanidin kondensiert sich mit Malonitril in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade zu Triimino-hexahydropyrimidin $\begin{array}{l}HN:C\text{———}NH\text{———}C:NH\\ \quad\;\; NH-C(:NH)-CH_2\end{array}$ (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, *B.* **37**, 4545; MERCK, D. R. P. 165692; *C.* **1906** I, 514). Durch Einw. von Acetylendicarbonsäurediäthylester in alkoholischer Lösung entsteht Oxo-imino-tetrahydropyrimidincarbonsäureäthylester $\begin{array}{l}HN:C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \quad\;\; NH\cdot CO\cdot CH\end{array}$ (Syst. No. 3697) (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 808). — Rhodanwasserstoffsaures Guanidin liefert mit Natriumäthylat und Kohlensäureäthylester die Äthylester der Guanidinmonocarbonsäure $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO_2H$ und der Guanidindicarbonsäure $HN:C(NH\cdot CO_2H)_2$ (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 29). Aus Guanidin und Chlorameisensäureäthylester entsteht in alkoholischer Lösung Guanidindicarbonsäurediäthylester $HN:C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (NENCKI, *B.* **7**, 1588). Beim Erhitzen von salzsaurem Guanidin mit Kaliumcyanat auf ca. 180° entstehen geringe Mengen von Dicyandiamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (BAMBERGER, *B.* **20**, 70; SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 90); man erhält bessere Ausbeute an Dicyandiamidin, wenn man Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 160° erhitzt (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 90). Beim Erhitzen von 1 Tl. kohlensaurem Guanidin mit 2—2½ Tln. Harnstoff auf 150—160° bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung entsteht Dicyandiamidin (BAUMANN, *B.* **7**, 446, 1766); erhitzt man nach Aufhören der Reaktion noch 1—2 Stunden auf 160—170°, so erhält man Melanurensäure $\begin{array}{l}HN:C\cdot NH\cdot CO\\ \quad\;\; NH\cdot CO\cdot NH\end{array}$ (Syst. No. 3889) und Diguanylbiuret $NH[CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$ (S. 91) (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 97). Nimmt man gleiche Gewichtsteile kohlensaures Guanidin und Harnstoff und erhitzt nach Aufhören der Reaktion 1—2 Stunden auf 160—170°, so erhält man Diguanylbiuret $HN[CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$, während beim Erhitzen von 1 Tl. Guanidinsalz mit 4 Tln. Harnstoff auf 160—170° Melanurensäure entsteht (SM., FR.). Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Urethan auf 160° entsteht Dicyandiamidin (BAMBERGER, *B.* **20**, 69). Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Acetylcarbamidsäureäthylester $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ auf 140° wird Oxo-imino-methyl-tetrahydrotriazin $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{==}N\text{——}C:NH\\ \qquad\;\; NH-CO-NH\end{array}$ (Syst. No. 3888) gebildet (OSTROGOVICH, *G.* **27** I, 222). Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Acetylharnstoff auf 140—150° entsteht Diguanylbiuret $NH[CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$ (KASINSKI, *J. pr.* [2] **27**, 157). Guanidin verbindet sich mit Cyanamid zu Biguanid $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (S. 93) (RATHKE, *B.* **12**, 777). — Über die Kondensation von Guanidin mit Glyoxylsäure vgl.: DOEBNER, GAERTNER, *A.* **315**, 1; KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3600). Beim Kochen von kohlensaurem Guanidin mit Acetessigsäureäthylester und Alkohol entsteht Oxo-imino-methyl-tetrahydropyrimidin $\begin{array}{l}HN:C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\\ \quad\;\; NH\cdot CO\cdot CH\end{array}$ (Syst. No. 3588) (BEHREND, KÖHLER, *B.* **19**, 220; CURATOLO, *G.* **20**, 585; JÄGER, *A.* **262**, 365). Mit dem Natriumsalz des Formylpropionsäureäthylesters $OHC\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und wäßr. Alkali entstehen cis- und trans-β-Guanidino-α-methyl-acrylsäure $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 280a) und Oxo-imino-methyl-tetrahydropyrimidin $\begin{array}{l}HN:C\cdot NH\cdot CH\\ \quad\;\; NH\cdot CO\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 3588) (JOHNSON, CLAPP, *Am.* **32**, 130). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Guanidin (als Carbonat)

mit 2 Mol.-Gew. Oxalessigsäureäthylester entsteht die Verbindung $HN:C\cdot[N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Syst. No. 292) (R. MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 479, 480). — Beim Kochen von Guanidincarbonat mit l-Leucin in wäßr. Lösung wird Ureidoisobutylessigsäure $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ gebildet (LIPPICH, *B.* **41**, 2982). Beim Verschmelzen von Guanidin mit Anthranilsäure entsteht eine Verbindung $C_8H_7ON_3$ (s. bei Anthranilsäure, Syst. No. 1889) (KUNCKELL, *B.* **38**, 1214).

Biochemisches. Giftigkeit für Pflanzen: KAWAKITA, *C.* **1904** II, 248. Verhalten im Tierkörper: POMMERENIG, *B. Ph. P.* **1**, 561. Zur physiologischen Wirkung vgl.: FÜHNER, *C.* **1907** II, 551; *A. Pth.* **58**, 1; JAFFÉ, *H.* **48**, 466; HÖBER, WALDENBERG, *C.* **1909** I, 666; CAMIS, *C.* **1909** II, 1264. — Bei der Einw. von Fäulnisbakterien auf eine wäßr. Lösung von kohlensaurem Guanidin wird Harnstoff gebildet (ACKERMANN, *H.* **60**, 491).

Analytisches. Nachweis als Golddoppelsalz $CH_5N_3 + HCl + AuCl_3$: HOFMANN, *B.* **1**, 146. Nachweis als Pikrat: EMICH, *M.* **12**, 25; vgl. OTORI, *H.* **42**, 458; KUTSCHER, OTORI, *H.* **43**, 98; SISLEY, *Bl.* [4] **3**, 925. Nachweis als Salz der Pikrolonsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\langle{}^{N = C\cdot CH_3}_{CO-CH\cdot NO_2}$ (Syst. No. 3561): SCHENCK, *H.* **44**, 427. Nachweis durch NESSLERsches Reagens: SCHULZE, *B.* **25**, 661. Nachweis durch Überführung des Guanidincarbonats in Dicyandiamidin: BAUMANN, *B.* **7**, 1766; BAMBERGER, *B.* **20**, 71; durch Überführung in Biguanid: BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 544. Nachweis als Benzolsulfonylguanidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$: ACKERMANN, *H.* **47**, 366. — Quantitative Bestimmung als Pikrat: VOZÁRIK, *Z. Ang.* **15**, 670; im Harn: POMMERENIG, *B. Ph. P.* **1**, 562.

Isolierung von Guanidin aus Pflanzensäften und Trennung von anderen organischen Basen: E. SCHULZE, *L. V. St.* **59**, 344.

Verbindungen des Guanidins mit Säuren. $CH_5N_3 + HCl$ (salzsaures Guanidin, Guanidin-hydrochlorid, Guanidoniumchlorid, Guanidiniumchlorid). Krystallisiert regulär (DELITSCH, *J. pr.* [2] **9**, 5). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Ätheralkohol (STRECKER, *A.* **118**, 163). — $CH_5N_3 + HBr + Br_2$. Dunkelrote Prismen; gibt an der Luft Brom ab (KAMENSKI, *B.* **11**, 619, 1600). — $CH_5N_3 + HI + I_2$ (KAM.). — $2\,CH_5N_3 + H_2SO_4 + {}^1/_2\,H_2O$. Krystallisiert regulär (BODEWIG, *Ann. d. Physik* **157**, 125; *J.* **1876**, 763). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (STRECKER, *A.* **118**, 163). — $2\,CH_5N_3 + H_2CrO_4 + H_2O$. *B.* Aus Guanidincarbonat und Chromsäure in wäßr. Lösung oder beim Kochen des Guanidinperchromats mit Wasser (K. A. HOFMANN, BUCHNER, *B.* **42**, 2774). Gelbe Krystalle; zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Blausäure. — $3\,CH_5N_3 + H_3CrO_8 + H_2O$. *B.* Aus Guanidinchromat in Wasser durch $33\,^0/_0$iges Hydroperoxyd unter Eiskühlung (K. A. HOFMANN, BUCHNER, *B.* **42**, 2774). Braungelbe Prismen. Zischt beim Erhitzen ab unter Ausstoßen von weißen Nebeln. Schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe. Geht beim Kochen mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung in Guanidinchromat über. — $CH_5N_3 + HNO_2$. Lange glänzende Prismen. F: 76—78,5°. Zersetzt sich bei 120°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, MIERAU, *A.* **265**, 169). — $CH_5N_3 + HNO_3$. *Darst.* Durch Verreiben von Guanidinrhodanid mit Salpetersäure (JOUSSELIN, *Bl.* [2] **34**, 497). Große Blätter (aus heißem Wasser) (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 146). 100 Tle. Wasser lösen bei 15,9° 10,75 Tle. (THIELE, *A.* **270**, 26). Molekulare Verbrennungswärme: 208,9 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 86). — $CH_5N_3 + HPO_3$. Niederschlag, aus sehr feinen Nadeln bestehend (POHL, *H.* **13**, 296). — Kohlensaures Guanidin s. u. — Essigsaures Guanidin $CH_5N_3 + C_2H_4O_2$. Glänzende Nadeln. F: 229—230°. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Äther (OSTROGOVICH, *G.* **27** I, 223). — $\alpha.\beta$-Dibrom-propionsaures Guanidin $CH_5N_3 + C_3H_4O_2Br_2$. Große Krystalle. F: 107—108° (Zers.) (WINTERSTEIN, KÜNG, *H.* **59**, 157). — Oxalsaures Guanidin $CH_5N_3 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (STRECKER, *A.* **118**, 162). — Guanidinsalz des Oxalsäuremonoäthylesters $CH_5N_3 + C_4H_6O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Oxalsäurediäthylester mit Guanidincarbonat in Alkohol (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 34). Würfel (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 134—136° (rasch erhitzt). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Äther und Chloroform. Beim Erhitzen auf 160—170° entsteht Oxalylguanidin $\begin{array}{l}CO-NH\\ |\\ CO-NH\end{array}\rangle C:NH + H_2O$ (Syst. No. 3614). — Guanidinsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters $CH_5N_3 + C_6H_{10}O_4$. *B.* Bei 12-stündigem Kochen von 3 g Guanidincarbonat mit einer alkoholischen Lösung von Bernsteinsäurediäthylester (M., *J. pr.* [2] **49**, 40). Große Prismen (aus Alkohol). F: 136—138°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Guanidinsalz des $\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters (vgl. Bd. II, S. 876) $CH_5N_3 + C_{15}H_{22}O_8$. Gelbe Prismen. F: 163° (Zers.) (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1008). — Kohlensaures Guanidin. $2CH_5N_3 + CH_2O_3$. Quadratoktaeder oder tetra-

gonale Säulen (BODEWIG, *Ann. d. Physik* **157**, 125; *J.* **1876**, 763). F: 197° (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 109). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; D_4: 1,238—1,251 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1072). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 357. Guanidincarbonat verhält sich wie ein Alkalicarbonat und fällt Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Mangan- und Aluminium-Salze (GROSSMANN, SCHÜCK, *Ch. Z.* **30**, 1205). Über Verwendung des Guanidincarbonats zur quantitativen Bestimmung von Cadmium, Zink, Mangan vgl. GR., SCH., *Ch. Z.* **30**, 1206. — Rhodanwasserstoffsaures Guanidin s. S. 169. — Pikrinsaures Guanidin s. Syst. No. 523. — Cyanursaures Guanidin s. Syst. No. 3889.

Verbindungen des Guanidins mit Metallbasen und Metallsalzen. $CH_5N_3 + AgNO_3$. Nadeln (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 146). — $CH_5N_3 + Ag_2O$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Guanidinnitrat und Silbernitrat und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Barythydrat (THIELE, *A.* **302**, 334; vgl. indessen SCHENCK, *Ar.* **247**, 484). Graugelbes Pulver; wird bei mehrwöchigem Stehen an einem dunklen Ort unter Wasser krystallinisch (KUTSCHER, OTORI, *H.* **43**, 102). Kaum löslich in Wasser (K., O.). Leicht löslich in Säuren und Ammoniak (TH.). Explosiv (K., O.). — $CH_5N_3 + HCl + AuCl_3$. Tiefgelbe lange Nadeln; wenig löslich in Wasser (charakteristisches Salz) (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 146). — $CH_5N_3 + HCl + 2\,CdCl_2$. Krystalle. F: 390—395°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol (SCHENCK, *H.* **43**, 72). — $CH_5N_3 + HCl + 2\,HgCl_2$ (BYK, *J. pr.* [2] **20**, 333). — $CH_5N_3 + HAl(SO_4)_2 + 6\,H_2O$. Hexagonale (HUTCHINSON) farblose Prismen (GROSSMANN, SCHÜCK, *Ch. Z.* **30**, 1206; FERRABOSCHI, *C.* **1908** II, 1165). — Guanidinium-Trihydroxotrinitritokobaltiat $[(HO)_3(NO_2)_3Co](CH_6N_3)_3$. *B.* Aus Kobaltinatriumnitritlösung $[Co(NO_2)_6]Na_3$ und Guanidincarbonat (K. A. HOFMANN, BUCHNER, *B.* **42**, 3390). Granatrote Prismen. Wasser löst leicht (rosa), aber schon bei 15° beginnt der Zerfall in $Co(OH)_3$ und Nitrit, der bei 80° vollständig ist. Wäßr. Säuren zersetzen unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung von Kobaltosalz. — Natriumguanidinium-Trihydroxotrinitritokobaltiat $[(HO)_3(NO_2)_3Co](CH_6N_3)_2Na$. *B.* Aus Kobaltinatriumnitrit $[Co(NO_2)_6]Na_3$ und Guanidincarbonat (K. A. Ho., Bu.). Granatrote rhombische (STEINMETZ, *B.* **42**, 3391) Krystalle. Leicht löslich in Wasser (bräunlich-gelbrot). Die bei Zimmertemperatur beständige Lösung scheidet beim Kochen Kobaltihydroxyd ab. Ein Gemisch von Eisessig und rauchender Salzsäure löst unter Stickoxydentwicklung mit tief blaugrüner Farbe zu Kobaltchlorür. — Silberguanidinium-Trihydroxotrinitritokobaltiat $[(HO)_3(NO_2)_3Co](CH_6N_3)_2Ag$. Aus Natriumguanidinium-Trihydroxotrinitritokobaltiat und Silbernitrat (K. A. Ho., Bu.). Rotbraune rhombische Blättchen von quadratischem Umriß. Ziemlich leicht löslich in Wasser (rotgelb); beim Kochen wird Kobaltihydroxyd abgeschieden. — $2\,CH_5N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Säulen; leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol (STRECKER, *A.* **118**, 160). — $2\,CH_5N_3 + 2\,HCN + Pt(CN)_4$. Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (LEVY, *C.* **1907** II, 796).

Verbindungen des Guanidins mit Monosacchariden. Verbindung mit Rhamnose $CH_5N_3 + C_6H_{12}O_5$ (?). *B.* Aus Rhamnose und Guanidin in Alkohol (MORRELL, BELLARS, *C.* **1905** II, 402). Weißer, mikrokrystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 94—98° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung zeigt Mutarotation. Besitzt stark alkalische Reaktion. Wird durch verdünnte Säuren zersetzt. Pikrinsäure fällt aus der wäßr. Lösung Guanidiniumpikrat. Beim Erhitzen auf 100° spaltet die Verbindung Wasser ab; die alkalische Reaktion verschwindet, die Reduktionsfähigkeit gegen FEHLINGsche Lösung wird vermindert, aber das Verhalten gegen Phenylhydrazin bleibt unverändert. — Verbindung mit d-Glykose $2CH_5N_3 + 3C_6H_{12}O_6$. *B.* Aus Glykose und Guanidin in Alkohol (MORRELL, BELLARS, *C.* **1905** II, 402; *Soc.* **91**, 1011). Weißer mikrokrystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 94° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Anfangsdrehung in wäßr. Lösung $[\alpha]_D$: $+28,91°$ (c = 6,426); beim Stehen sinkt das Drehungsvermögen und erreicht nach ca. 7 Tagen den Endwert $[\alpha]_D$: $-4,2°$. Die Reaktion ist stark alkalisch. Durch verdünnte Säuren erfolgt Zersetzung. Pikrinsäure fällt aus wäßr. Lösung Guanidiniumpikrat. Durch Erhitzen auf 100° verschwindet die alkalische Reaktion; die Reduktionsfähigkeit gegen FEHLINGsche Lösung wird vermindert; das Verhalten gegen Phenylhydrazin bleibt unverändert. — Verbindung mit d-Mannose $3CH_5N_3 + 2C_6H_{12}O_6$. *B.* Aus Guanidin und Mannose in Alkohol (MORRELL, BELLARS, *Soc.* **91**, 1011). Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 80° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, sonst sehr wenig löslich. Die wäßr. Lösung zeigt Mutarotation infolge teilweiser Umwandlung der Mannose in Glykose und Fructose bis zum Eintritt eines Gleichgewichtszustandes zwischen den drei Zuckern. — Verbindung mit d-Galaktose $CH_5N_3 + C_6H_{12}O_6$ (?). *B.* Aus d-Galaktose und Guanidin in Alkohol (MORRELL, BELLARS, *C.* **1905** II, 402). Weißer mikrokrystallinischer Nieder-

schlag. F: 94—98° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha_D]$: + 52,9°, nach 8 Tagen: + 0,98°. Besitzt stark alkalische Reaktion. Durch verdünnte Säuren erfolgt Zersetzung. Pikrinsäure fällt aus wäßr. Lösung Guanidiniumpikrat. Beim Erhitzen auf 100° spaltet die Verbindung Wasser ab; die alkalische Reaktion verschwindet, die Reduktionsfähigkeit gegen FEHLINGsche Lösung wird vermindert, und mit Phenylhydrazin entsteht kein Osazon. — Verbindung mit d-Fructose $2CH_5N_3 + 3C_6H_{12}O_6$. *B.* Aus Fructose und Guanidin in Alkohol (MORRELL, BELLARS, *C.* **1905** II, 402; *Soc.* **91**, 1011). Weißer mikrokrystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 90° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung zeigt Mutarotation; der Anfangswert $[\alpha]_D$: —50,62° (c = 6,033, bei Zimmertemperatur) sinkt nach ca. 7 Tagen auf den konstanten Endwert $[\alpha]_D$: —4,34°. Besitzt stark alkalische Reaktion. Durch verdünnte Säuren erfolgt Zersetzung. Pikrinsäure fällt aus wäßr. Lösung Guanidiniumpikrat. Durch Erhitzen auf 100° verschwindet die alkalische Reaktion und die Reduktionsfähigkeit gegen FEHLINGsche Lösung wird vermindert; Verhalten gegen Phenylhydrazin bleibt unverändert.

Guanidinderivate von Monocarbonsäuren.

Monoacetylguanidin $C_3H_7ON_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Als essigsaures Salz durch 1-stündiges Kochen von 10 g kohlensaurem Guanidin mit 30 g Essigsäureanhydrid (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 467). Als Hydrochlorid durch Erhitzen von je 5 g salzsaurem Guanidin und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (K., *Ar.* **241**, 472). — $C_3H_7ON_3 + HCl$. Tafeln. F: 140—142°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_3H_7ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen. — $C_3H_7ON_3 + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 170—171°. — $C_3H_7ON_3 + CH_3\cdot CO_2H$. Nadeln. F: 177—178°. Geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das symm. Diacetylguanidin über.

Mono-[chloracetyl]-guanidin $C_3H_6ON_3Cl = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Als Hydrochlorid durch 3-stündiges Erhitzen von 1 g salzsaurem Guanidin mit 4 g Chloracetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100—105° (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 473). — $C_3H_6ON_3Cl + HCl$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 178°. Gibt bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak Guanidin und Chloracetamid (KORNDÖRFER, *Ar.* **242**, 632). — $2C_3H_6ON_3Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle. F: 225°.

N.N'-Diacetylguanidin $C_5H_9O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* Durch Kochen von 5 g kohlensaurem Guanidin mit 25 g Essigsäureanhydrid, neben Anhydrodiacetylguanidin $CH_3\cdot C{<}^{NH}_{N}{>}C:N\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 3559) (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 450). Beim Kochen von essigsaurem Monoacetylguanidin mit Essigsäureanhydrid (K.). — Nadeln. F: 152°. — Spaltet beim Kochen mit Magnesiumhydroxyd beide Acetylgruppen ab. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in eine Anhydroverbindung über. Bildet kein salzsaures Salz.

Isomeres Diacetylguanidin $C_5H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Kochen des Anhydrodiacetylguanidins $CH_3\cdot C{<}^{NH}_{N}{>}C:N\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 3559) mit Magnesia (K., *Ar.* **241**, 456). — Leicht sublimierende Blättchen mit $2H_2O$. F: 271°. — Spaltet beim Kochen mit Magnesiumhydroxyd keine Acetylgruppe ab. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder in Anhydrodiacetylguanidin über. — Hydrochlorid. Krystalle.

Monopropionylguanidin $C_4H_9ON_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Als Hydrochlorid durch Erhitzen von 2,5 g salzsaurem Guanidin mit 5 g Propionylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 475). — $C_4H_9ON_3 + HCl$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 170—171°. — $C_4H_9ON_3 + HCl + AuCl_3$. Tafeln. F: 187°. — $2C_4H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 207—208°.

Dipropionylguanidin $C_7H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5 g Guanidincarbonat mit 25 g Propionsäureanhydrid, neben Anhydrodipropionylguanidin $CH_3\cdot CH_2\cdot C{<}^{NH}_{N}{>}C:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 3562) (KORNDÖRFER, *Ar.* **241**, 468). — Nadeln (aus Wasser). F: 85—86°.

Guanidinderivate von Dicarbonsäuren.

Malonsäure-guanidid-nitril, Cyanacetyl-guanidin $C_4H_6ON_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus molekularen Mengen Guanidin und Cyanessigester in alkoholischer Lösung, neben Oxo-diimino-hexahydropyrimidin $\begin{matrix}HN:C\text{—}NH\text{—}CO\\ NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3615) (W.

TRAUBE, *B.* **33**, 1375; D. R. P. 115253; *C.* **1900** II, 1168). — Krystalle (aus Wasser). — Wird durch Erhitzen auf 200° oder durch heißes verdünntes Alkali in Oxo-diimino-hexahydropyrimidin übergeführt.

Succinguanididsäure, Bernsteinguanidsäure $C_5H_9O_3N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Guanidinsalz entsteht bei mehrtägigem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester versetzten alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidin (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 39). — Nadeln (aus Wasser). F: 184—185°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Guanidinsalz $2C_5H_9O_3N_3 + CH_5N_3$ (bei 100°). Prismen. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Diäthylmalonsäure-guanidid-nitril, [Diäthyl-cyan-acetyl]-guanidin $C_8H_{14}ON_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C(CN)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylcyanessigester, Guanidin und Natriumäthylat (MERCK, D. R. P. 156383; *C.* **1905** I, 54).

Guanidinderivate der Kohlensäure (Dicyandiamidin, Dicyandiamid usw.).

Guanidincarbonsäureäthylester, Guanidinoameisensäureäthylester, Guanolin $C_4H_9O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Guanidindicarbonsäurediäthylester (S. 94) mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 100° (NENCKI, *B.* **7**, 1589; *J. pr.* [2] **17**, 237). — Blättrige Krystalle mit $^1/_2H_2O$. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 114—115°. In Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in Äther. — $2C_4H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. — $C_4H_9O_2N_3 + HNO_3$. Säulen. — $C_4H_9O_2N_3 + H_2SO_4$. Krystalle (charakteristisch).

Guanidincarbonsäureamid, Carbamidsäureguanidid, Carbaminylguanidin, Guanylharnstoff, Dicyandiamidin $C_2H_6ON_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Die arylsulfonsauren Salze des Dicyandiamidins entstehen beim Erhitzen der Arylsulfonsäurechloride mit Harnstoff (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 174). — Dicyandiamidin entsteht beim Erhitzen von trocknem salzsaurem Guanidin mit Kaliumcyanat auf 180° (bis zum Eintritt der Reaktion), oder besser durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit Urethan auf 160° (BAMBERGER, *B.* **20**, 69). Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Cyanursäure auf 150—160°, in geringer Ausbeute (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 90). Beim Zusammenschmelzen von einem Guanidinsalz mit Harnstoff (BAUMANN, *B.* **7**, 446). — Bei der Einw. überschüssiger verdünnter Schwefelsäure auf Cyanamid (BAUMANN, *B.* **6**, 1374; vgl. ULPIANI, *G.* **38** II, 401) oder Calciumcyanamid (JONA, *G.* **37** II, 558). Beim Erhitzen der Silberverbindung des N-Cyan-harnstoffs $H_2N \cdot CO \cdot NAg \cdot CN$ (S. 82) mit Salmiak und Wasser in geschlossenem Rohr auf 130—140° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 88). Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ (S. 91) in verdünnten Mineralsäuren hinterbleibt ein Salz des Dicyandiamidins (HAAG, *A.* **122**, 25).

Darst. Man setzt allmählich unter Umrühren Calciumcyanamid zu 66°iger, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, zieht die entstandene Masse mit Wasser von 80—90° aus und konzentriert die Lösung; zuerst fällt Calciumsulfat aus, welches abfiltriert wird, bei weiterem Eindampfen scheidet sich das Sulfat des Dicyandiamidins aus, welches aus heißem wäßr. Alkohol umkrystallisiert wird (JONA, *G.* **37** II, 559). Man verdünnt 180 g konz. Schwefelsäure mit der 3-fachen Menge Wasser, trägt in die heiße Flüssigkeit allmählich 300 g Dicyandiamid ein, bringt sie auf etwa $1^1/_2$ Liter, erwärmt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, kühlt unter Schütteln auf 40° ab, versetzt die Suspension des gebildeten Sulfats mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd (ca. 580 g), schüttelt längere Zeit, filtriert und dampft die Lösung im Vakuum (10—12 mm) zuerst bei Zimmertemperatur, schließlich bei 40° ein (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4534). — Man erhitzt 1 Teil kohlensaures Guanidin mit 2—2,5 Tln. Harnstoff auf 150—160°, läßt erkalten, löst das Produkt in Wasser und fällt mit Kupfersulfat und Natronlauge das Kupfersalz der Base; das Kupfersalz zerlegt man durch Schwefelwasserstoff (BAUMANN, *B.* **7**, 446, 1766). — Man erhitzt 25 g Benzolsulfonsäurechlorid mit 20 g pulverisiertem Harnstoff im Wasserbad unter Umrühren auf 100°, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufhört, löst das Produkt in 200 ccm kochendem Wasser, filtriert das beim Stehen sich ausscheidende benzolsulfonsaure Dicyandiamidin ab, fällt seine wäßr. Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge in der Hitze, suspendiert den Niederschlag in Wasser, zersetzt ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und erhält so eine wäßr. Lösung des schwefelwasserstoffsauren Salzes des Dicyandiamidins (REMSEN, GARNER, *Am.* **25**, 177).

Prismen (aus Alkohol) mit 1 Mol. Krystallalkohol, der im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4535). F: 105°; bei 160° entweicht Ammoniak, bei noch höherer Temperatur scheidet sich ein weißer unlöslicher Körper aus (SÖ., STU.). Unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in kaltem Alkohol, warmem Amylalkohol, leicht in warmem Alkohol, Wasser, Pyridin (SÖ., STU.). Stark kaustisch; zieht begierig CO_2 an (BAUMANN, *B.* **7**, 1771). — Wird von dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salzsäure zu Guanidin oxydiert (BAUMANN, *B.* **7**, 1771). Spaltet beim Erhitzen

der wäßr. Lösung zum Sieden schnell Ammoniak ab (Sö., Stu., *B.* **42**, 4536). Dicyandiamidinsalze liefern beim Erhitzen mit wäßr. Schwefelwasserstoff die entsprechenden Salze des Guanylthioharnstoffs $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (Bamberger, *B.* **16**, 1461). Dicyandiamidin zerfällt beim Digerieren mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und Harnstoff (Baumann, *B.* **7**, 1772). Beim Erhitzen des salzsauren Dicyandiamidins mit salzsaurem Hydrazin entsteht Iminotriazolidon $\begin{array}{l}NH\text{———}NH\\ |\qquad\qquad\ \ |\\ CO-NH-C:NH\end{array}$ (Syst. No. 3888) neben etwas Imidurazoimidurazol $\begin{array}{l}HN:C\text{——}\ \text{—}N-CO-NH\\ NH-CO-N\qquad -C:NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HN:C\text{———}N\text{——}C:NH\\ NH\cdot CO\cdot N\cdot CO\cdot NH\end{array}$ (Syst. No. 4171) (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 487). Das saure Sulfat des Dicyandiamidins gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkacetat auf dem Wasserbade erhitzt Dicyandiamidinsulfonsäure (s. u.) und Acetyl-dicyandiamidin $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Söll, Stutzer, *B.* **42**, 4537). Auch bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Sulfat oder Acetat des Dicyandiamidins im Einschmelzrohr bei 100° entsteht das Hydrochlorid des Acetyl-dicyandiamidins (Ostrogovich, *G.* **39** I, 540). Dicyandiamidin gibt mit Monochloressigsäure in Wasser auf dem Wasserbade erwärmt eine Verbindung $C_8H_{14}O_4N_6$ (dimolekulare Guanidinoessigsäure (?)) (S. 91) (Söll, Stutzer, *B.* **42**, 4539). Gibt mit Malonestern, Cyanessigestern, Malonitril und Malonylhalogeniden Gemische von Pyrimidinderivaten, die mit verseifenden Mitteln die entsprechenden Barbitursäuren liefern (Merck, D. R. P. 170586, 180119; *C.* **1906** I, 1809; **1907** I, 518). — Schicksal des Dicyandiamidins im tierischen Organismus: Baumann, Gergens, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **12**, 208, 213.

Zum Nachweis des Dicyandiamidins kann seine Kupferverbindung $Cu(C_2H_5ON_4)_2 + 2H_2O$ dienen, welche beim Versetzen der Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge sich in rosenroten mikroskopischen Nadeln abscheidet (Haag, *A.* **122**, 31; Baumann, *B.* **7**, 446, 1767; Jona, *G.* **37** II, 561).

Verwendung von Dicyandiamidin zur quantitativen Bestimmung von Nickel, sowie zum gleichzeitigen qualitativen Nachweis von Nickel und Kobalt: Grossmann, Schück, *B.* **39**, 3357; *Ch. Z.* **31**, 535, 911; *Z. Ang.* **20**, 1642; Grossmann, Heilborn, *B.* **41**, 1878; *Ch. Z.* **33**, 841, 851; Prettner, *Ch. Z.* **33**, 411.

Verwendung zur Darstellung von gelatinösen Nitrocellulosepulvern: Cyanidgesellschaft, *C.* **1909** I, 1131.

$C_2H_6ON_4 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Erweicht bei 172—174° (Jona, *G.* **37** II, 561). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Haag, *A.* **122**, 27), fast unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin (J.). — $2C_2H_6ON_4 + 2HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe, prismatische Nadeln (Ostrogovich, *G.* **39** I, 545). — $2C_2H_6ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (Haag, *A.* **122**, 28). — $2C_2H_6ON_4 + 2HBr + AuBr_3$. Hellrote Prismen (O.). — $C_2H_6ON_4 + HBr + 2AuBr_3$. Dunkelgranatrote Prismen (O.). — $2C_2H_6ON_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (Haag, *A.* **122**, 28). Erweicht bei 193—195°; löslich in Wasser und verdünnten Säuren, unlöslich in Äther; verliert das Wasser bei 110° (Jona, *G.* **37** II, 560). — $C_2H_6ON_4 + HNO_3$. Warzenförmige Krystalle; in Wasser leicht löslich (Haag, *A.* **122**, 25). Molekulare Verbrennungswärme: 327,4 Cal. (Söll, Stutzer, *B.* **42**, 4536). — Essigsaures Dicyandiamidin $C_2H_6ON_4 + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei 167—168° unter starker Gasentwicklung (Ostrogovich, *G.* **39** I, 544). — Oxalsaures Dicyandiamidin $2C_2H_6ON_4 + C_2H_2O_4$. Krystallkörner oder Blätter (Haag, *A.* **122**, 29). — Neutrales kohlensaures Dicyandiamidin. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem Dicyandiamidin mit Bariumcarbonat (Baumann, *B.* **7**, 1768). Konnte nicht rein erhalten werden; beim Eindampfen seiner wäßr. Lösung zerfällt es in Kohlendioxyd, Ammoniak und Guanidincarbonat. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagiert stark alkalisch. — Saures kohlensaures Dicyandiamidin $C_2H_6ON_4 + CH_2O_3$ wird erhalten durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung des neutralen Salzes (Baumann, *B.* **7**, 1769). Nadeln. 1 Tl. löst sich in 150 Tln. Wasser von 18°. Fängt schon unterhalb 50° an sich zu zersetzen. — Pikrat s. Syst. No. 523.

$Cu(C_2H_5ON_4)_2$. Versetzt man die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge, so scheiden sich bald rosenrote Nädelchen der Kupferverbindung aus (Haag, *A.* **122**, 31; Baumann, *B.* **7**, 446, 1767; Jona, *G.* **37** II, 561). Enthält lufttrocken 2 Mol. Wasser (Grossmann, Schück, *B.* **39**, 3357). Fast unlöslich in kaltem Wasser (H.). — $Ni(C_2H_5ON_4)_2 + 2H_2O$. *B.* Kocht man eine Lösung von Dicyandiamid mit etwas Salzsäure und fügt dann Nickelsalzlösung und Kaliumhydroxyd hinzu, so scheidet sich die Nickelverbindung als gelber krystallinischer Niederschlag ab (charakteristische Reaktion auf Nickel) (Grossmann, Schück, *B.* **39**, 3357). Sehr wenig löslich in Wasser; praktisch unlöslich in Ammoniak, beständig gegen siedende Kalilauge. Löslich in Cyankaliumlösung.

Dicyandiamidinsulfonsäure, Guanylharnstoffsulfonsäure $C_2H_6O_4N_4S = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot SO_3H$ oder $HO_3S\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem sauren Sulfat des Dicyandiamidins durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zink-

acetat auf dem Wasserbade (12 Stunden), neben Acetyl-dicyandiamidin (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4537). — Prismen (aus viel heißem Wasser). Zersetzt sich bei 220—230°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln; zum Teil löslich in großen Mengen heißen Wassers. Gibt beim Kochen mit Wasser Dicyandiamidinsulfat. Reagiert gegen Lackmus sauer. Gibt mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte Nitrodicyandiamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$. Liefert mit Essigsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt Acetyl-dicyandiamidin. — $NH_4C_2H_5O_4N_4S$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). F: 165° bis 167° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4538). — $Ca(C_2H_5O_4N_4S)_2$. Prismen (S., ST.). — $Ba(C_2H_5O_4N_4S)_2$ (S., ST.).

Verbindung $C_6H_{14}O_4N_6$. [Dimolekulare Guanidinoessigsäure $[H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$ (?)]. *B.* Aus 5 Tln. Dicyandiamidin in Wasser und 1 Tl. Monochloressigsäure auf dem Wasserbade (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4539). — Täfelchen; zersetzt sich bei ca. 300°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure das Hydrochlorid der gewöhnlichen Guanidinoessigsäure $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (s. Syst. No. 364). — Pikrat $C_6H_{14}O_4N_6 + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 235—237° nach vorherigem Sintern; ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Benzol (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4540).

Ammoniakdicarbonsäurediguanidid, Diguanylbiuret, Biuretdicyanamid $C_4H_9O_2N_7 = NH[CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Acetylharnstoff mit $2^1/_2$ Tln. Guanidincarbonat auf 140—150°, bis die Masse fest wird, und kocht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus; beim Konzentrieren der Lösung scheidet sich Biuretdicyanamid als weißer Niederschlag ab (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **27**, 157). Bei 2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Guanidincarbonat mit 1 Tl. Harnstoff auf 160—170° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 98). — Amorph. Gleicht dem Ammelin (Syst. No. 3889). Leicht löslich in Mineralsäuren und Natronlauge, aber nicht in Ammoniak (R.). Verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze schon durch Wasser zerlegt (R.). Verbindet sich nicht mit Silberoxyd (R.). Gibt nicht die Biuretreaktion (mit Kupfersulfat und Natronlauge) (R.).

Guanidincarbonsäurenitril, Cyanguanidin, Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$. (Zur Konstitution vgl.: BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **24**, 899; **26**, 1583; POHL, *J. pr.* [2] **77**, 533; BAMBERGER, *Ch. Z.* **33**, 22). — *B.* Aus Cyanamid beim Erhitzen auf 150° (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 301; **13**, 331), bei längerem Aufbewahren oder beim Abdampfen seiner wäßr. Lösung (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* **108**, 99; **123**, 241; ULPIANI, *G.* **38** II, 405) namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (HAAG, *A.* **122**, 22; ULPIANI, *G.* **38** II, 381, 398) oder von Magnesiumoxyd (U., *G.* **38** II, 399, 406). Dicyandiamid entsteht auch beim Lagern von Calciumcyanamid (PEROTTI, *R. A. L.* [5] **15** I, 48) oder beim Kochen desselben mit Wasser (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4533). Aus Thioharnstoff und der Verbindung $C_{12}H_{12}N_2Hg$ [= $(C_6H_5\cdot NH)_2Hg$ (?)] (Syst. No. 1598) (MONTECCHI, *G.* **28** II, 434). Beim Kochen von Aminotriazsulfol $HN:C\langle{NH-N \atop S---N}$ (Syst. No. 4673) mit Anilin (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2503). — *Darst.* Man kocht 5 kg rohes Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) $^1/_2$ Stunde lang mit 10 Liter Wasser, filtriert, läßt das Filtrat erkalten, wobei Dicyandiamid krystallisiert, verdünnt die Mutterlauge mit Wasser wieder zu 10 Liter und benutzt sie zum Ausziehen von weiteren 5 kg Kalkstickstoff (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4533). Man verrührt 150 g Ammoniumsulfat mit wenig Wasser zu einem Brei, erhitzt im Wasserbade, setzt 100 g gepulvertes technisches Natriumcyanamid allmählich unter Umschütteln hinzu, erwärmt unter öfterem Umschütteln noch ca. 1 Stunde, bis das entstandene Cyanamid sich vollständig zu Dicyandiamid polymerisiert hat, zieht die Masse mit 80%igem Alkohol aus und krystallisiert das gewonnene Dicyandiamid aus Wasser um (HERMANN, *M.* **26**, 1025).

Rhombische (NEUFVILLE, *B.* **24**, 902) Blättchen oder Tafeln. F: 205° (HAAG, *A.* **122**, 23; PEROTTI, *R. A. L.* [5] **15** I, 50). — Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (Unterschied und Trennung von Cyanamid) (HAAG, *A.* **122**, 23; DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 299). Löslichkeit in 100 g Lösungsmittel bei 13°: in Wasser 2,26 g; in absolutem Alkohol 1,26 g; in absolutem Äther 0,01 g; in absolutem Benzol 0,01 g (POHL, *J. pr.* [2] **77**, 534). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 329,35 Cal., bei konstantem Druck: 328,73 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 408), 329,2 Cal. (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4536).

Dicyandiamid vermag mit Säuren keine Salze zu bilden; die wäßr. Lösung des Dicyandiamids reagiert neutral (CARO, GROSSMANN, *Ch. Z.* **33**, 734).

Dicyandiamid gibt beim Erhitzen Ammoniak und Melamin $\begin{array}{l}HN:C—NH—C:NH\\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; |\\ \quad NH\cdot C(:NH)\cdot NH\end{array}$ (Syst. No. 3889) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **13**, 331). — Mit Zink und Salzsäure entstehen Guanidin und Methylamin (BAMBERGER, *B.* **16**, 1461; BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **26**, 1585). — Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in die entsprechenden Salze des Dicyandiamidins

$H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ über (HAAG, *A.* **122**, 25; SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4534). Verbindet sich langsam mit wäßr. Schwefelwasserstoff bei 60—70° zu Thiodicyandiamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (S. 191); wendet man Schwefelammonium an bei einer über 60° liegenden Temperatur, so entstehen daneben Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff (BAMBERGER, *B.* **16**, 1460). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser (HALLWACHS, *A.* **153**, 295) oder mit Kalkwasser (ULPIANI, *G.* **38** II, 387) in Ammoniak und N-Cyan-harnstoff $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (S. 82). Zerfällt bei 20-stündigem Erhitzen mit Wasser auf 160—170° in CO_2 und NH_3 unter Bildung von Melanurensäure $\begin{matrix}HN:C—NH—CO\\ NH—CO—NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3889) (BAMBERGER, *B.* **16**, 1074, 1703).

Dicyandiamid nimmt direkt kein Brom auf (MULDER, *R.* **1**, 200). Gibt mit Königswasser Guanidinnitrat (ULPIANI, D. R. P. 209431; *C.* **1909** I, 1915), mit Salpeterschwefelsäure Nitrodicyandiamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ (S. 126) (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 108). — Bei 8-stündigem Erhitzen von Dicyandiamid in alkoholischer Lösung mit Ammoniumchlorid im geschlossenen Rohr auf 105° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **9**, 228), oder beim Zusammenschmelzen von Dicyandiamid mit Ammoniumchlorid (SM., FR., *M.* **10**, 86; BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 545) entsteht salzsaures Biguanid $[H_2N\cdot C(:NH)]_2NH$ (S. 93); beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniumchloridlösung auf 150° entstehen salzsaures Guanidin, Biguanid und Melanurensäure (RATHKE, *B.* **18**, 3107). — Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung entstehen Dicyandiamidin, HCN, N_2O und CO_2 (BA., SE., *B.* **26**, 1584). — Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dicyandiamid mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydrazin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Guanazol $\begin{matrix}HN:C——NH\\ NH—C(:NH)\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (PELLIZZARI, *G.* **24** I, 491); beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dicyandiamid mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydrazin entsteht daneben Guanazoguanazol $\begin{matrix}HN:C——N——C:NH\\ NH\cdot C(:NH)\cdot N\cdot C(:NH)\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4171) (PE., RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 496).

Dicyandiamid liefert mit Formaldehyd N-Oxymethyl-N'-cyan-guanidin (S. 94), mit Acetaldehydammoniak Imino-dimethyl-N-cyan-hexahydrotriazin $\begin{matrix}CH_3\cdot CH—NH—CH\cdot CH_3\\ NH\cdot C(:NH)\cdot N\cdot CN\end{matrix}$ (POHL, *J. pr.* [2] **77**, 537). — Dicyandiamid kondensiert sich in Gegenwart von Alkalialkoholat mit Malonester zu Dioxo-cyanimino-hexahydropyrimidin $\begin{matrix}NH—CO—CH_2\\ NC\cdot N:C—NH—CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3615), mit Cyanessigester zu Oxo-imino-cyanimino-hexahydropyrimidin $\begin{matrix}NH—CO—CH_2\\ NC\cdot N:C—NH—C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3615), mit Acetessigester zu Oxo-cyanimino-methyl-tetrahydropyrimidin $\begin{matrix}NH—CO—CH\\ NC\cdot N:C—NH—C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3588); analog reagieren die Dialkylderivate dieser Ester (MERCK, D. R. P. 158591, 175795; *C.* **1905** I, 784; **1906** II, 1698; BAYER & Co., D. R. P. 165223; *C.* **1906** I, 514; POHL, *J. pr.* [2] **77**, 542). Mit dialkylierten Malonitrilen in Gegenwart von Alkalialkoholat entstehen Diimino-cyanimino-dialkylhexahydropyrimidine $\begin{matrix}NH\cdot C(:NH)\cdot CAlk_2\\ NC\cdot N:C—NH—C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3618) (BAYER & Co., D. R. P. 165223, 175588, 175589; *C.* **1906** I, 514; *C.* **1906** II, 1695, 1696). Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Ammoniumcarbonat-Lösung auf 120° entsteht Melanurensäure (BAMBERGER, *B.* **16**, 1078, 1703). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und etwas Alkohol in geschlossenem Rohr auf 150° entstehen CO_2, H_2S, rhodanwasserstoffsaures Guanidin, Thioammelin $\begin{matrix}NH—CS—NH\\ HN:C—NH—C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3889) und eine kleine Menge einer Säure, deren Bariumsalz $Ba(C_3H_3ON_4S)_2+H_2O$ äußerst schwer lösliche, lange Nadeln bildet (RATHKE, *B.* **20**, 1064). Beim Erhitzen mit Urethan oder Kaliumcyanat auf 200° (BA., *B.* **23**, 1858; SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **11**, 42), mit Harnstoff auf 180° oder mit Cyanursäure auf ca. 205° (SM., FR., *M.* **9**, 701, 704) wird Ammelin $\begin{matrix}NH—CO—NH\\ HN:C—NH—C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3889) gebildet. Mit Rhodanwasserstoff entsteht Thioammelin (RA., *B.* **18**, 3106; **20**, 1059). Beim Erhitzen mit Guanidincarbonat auf 160° entstehen Melamin, CO_2 und NH_3 (SM., FR., *M.* **10**, 93). — Beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem Äthylendiamin auf 140—150° bildet sich Äthylenbiguanid $\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot C:NH\\ \quad\quad\quad\quad >NH\\ CH_2\cdot NH\cdot C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (DITTLER, *M.* **29**, 647). Mit Piperidin und Kupfersulfat

in Gegenwart von Wasser entsteht das Kupfersalz der Verbindung $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NC_5H_{10}$ (Syst. No. 3038) (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **24**, 903).

Verwertbarkeit des Dicyandiamids als Düngemittel: PEROTTI, *C.* **1907** I, 1341; **1908** II, 186; **1909** I, 1035, 1497; ULPIANI, *G.* **38** II, 414; LOEW, *Ch. Z.* **32**, 676; **33**, 21; LÖHNIS, MOLL, *C.* **1909** I, 310; KAPPEN, *C.* **1909** I, 311.

Nachweis von Dicyandiamid. Man kocht die zu untersuchende Lösung einige Stunden mit verdünnter Essigsäure und versetzt die Lösung dann mit Natronlauge und wenig Kupfersulfat, wobei rosenrotes Kupferdicyandiamidin (S. 90) gebildet wird (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **26**, 1587). — Man kann Dicyandiamid im Kalkstickstoff nachweisen und annähernd quantitativ bestimmen, indem man mit ammoniakalischem Silbernitrat das in Ammoniak unlösliche Silbercyanamid fällt, filtriert, die Lösung mit Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure versetzt, das ausgeschiedene Silbersalz des Dicyandiamids in Wasser löst und mit Ammoniumrhodanid titriert (ULPIANI, *G.* **38** II, 395).

$NaC_2H_3N_4$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Dicyandiamid in absolutem Alkohol mit einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol (BAMBERGER, *B.* **16**, 1461). Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von feuchter Kohlensäure zersetzt. — $AgC_2H_3N_4$. *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung von $C_2H_4N_4 + AgNO_3$ (s. u.) mit wenig Ammoniak (HAAG, *A.* **122**, 25). Krystalle. Leicht löslich in Ammoniak. — $C_2H_4N_4 + AgNO_3$. *B.* Dicyandiamid scheidet in wäßr. Lösung beim Versetzen mit Silbernitratlösung glänzende Nadeln dieser Verbindung aus (HAAG, *A.* **122**, 22). Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, sehr wenig in Salpetersäure. — $2C_2H_4N_4 + CdSO_4 + 2H_2O$. Kurze, farblose, in Wasser lösliche Prismen (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **39**, 3592). — $C_2H_4N_4 + HgCl_2$. Spießige Nadeln (GR., SCH.). — $2C_2H_4N_4 + CuSO_4 + 4H_2O$. Hellblauer krystallinischer Niederschlag (GR., SCH.).

Guanidincarbonsäureamidin, Ammoniakdicarbonsäurediamidin, Guanylguanidin, Biguanid, Diguanid $C_2H_7N_5 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Beim Digerieren von Cyanamid mit Guanidinsalzen (RATHKE, *B.* **12**, 777). Man erhitzt (1 g) Guanidinhydrochlorid 3—4 Minuten auf 180—185° (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 543). Man erhitzt eine alkoholische Lösung von Dicyandiamid $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ mit Ammoniumchlorid in geschlossenem Rohr auf 105° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **9**, 228). Man erhitzt Dicyandiamid mit Ammoniumchlorid auf 160° oder mit Ammoniumsulfat auf 170—175° (SM., FR., *M.* **10**, 87). Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferhydroxydlösung in geschlossenem Rohr auf 105—110° entsteht das Kupfersalz des Biguanids $Cu(C_2H_6N_5)_2 + H_2O$; mit ammoniakalischem Kupfersulfat erhält man die Kupferverbindung $Cu(C_2H_6N_5)_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$ (HERTH, *B.* **13**, 1358; *M.* **1**, 90, 94). Entsteht neben Thiodicyandiamidin bei der Einwirkung von Thiophosgen oder Phosphorpentachlorid auf Thioharnstoff (RATHKE, *B.* **11**, 967). — *Darst.* Man sättigt wäßr. Ammoniak (von 19%) mit Kupferhydroxyd und dann mit Dicyandiamid und erhitzt im geschlossenen Rohr 8—10 Stunden auf 105—110°; beim Erkalten scheidet sich die Kupferverbindung rein aus. Man zerlegt sie in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und konzentriert das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure; die freie Base wird aus dem gebildeten Sulfat mit Barytwasser erhalten (HERTH, *M.* **1**, 94; RATHKE, *B.* **12**, 780). — Man erhitzt ein inniges, scharf getrocknetes Gemenge aus 5 g Dicyandiamid und 8 g Ammoniumchlorid 5—10 Minuten lang auf 195°, läßt die Schmelze erkalten, entfernt durch Behandlung der pulverisierten Masse mit warmem Wasser und Filtrieren die schwerlöslichen Nebenprodukte und versetzt das Filtrat mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, worauf sich die Verbindung $Cu(C_2H_6N_5)_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$ abscheidet (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 545).

Die freie Base und ihr kohlensaures Salz sind amorph (RATHKE, *B.* **12**, 781). Biguanid reagiert alkalisch und ist eine zweisäurige Base, die Ammoniak auszutreiben vermag (RA.). Ein Atom Wasserstoff im Biguanid kann durch Kupfer vertreten werden (RA.). — Beim Kochen von Biguanid mit Barytwasser entstehen Harnstoff und Guanidin (EMICH, *M.* **12**, 11). Biguanid zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,47) in Kohlendioxyd und Ammoniak (EMICH, *M.* **4**, 412). Beim Stehen von salzsaurem Biguanid mit alkoholischem Kali und Chloroform (unter Kühlung) entsteht Formoguanamin $\begin{matrix} NH \cdot CH:N \\ HN:C \cdot NH \cdot C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 539). Beim Erhitzen von entwässertem saurem Biguanidsulfat mit trocknem Natriumformiat entsteht ebenfalls Formoguanamin (BA., DIE.). Beim Erhitzen von wasserfreiem Biguanidsulfat mit Harnstoff auf 150—160° oder mit Urethan auf 190° entstehen Ammelin $\begin{matrix} NH-C(:NH) \cdot NH \\ HN:C\text{——}NH\text{——}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3883) und Ammoniak (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 95; **11**, 45).

Hydrochlorid. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (RATHKE, *B.* **12**, 781). — $C_2H_7N_5 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser (RA., *B.* **12**, 781). — $2C_2H_7N_5 +$

$H_2SO_4 + 2H_2O$. Große Krystalle. Reagiert neutral. Sehr leicht löslich in Wasser (EMICH, *M.* **4**, 410). — $C_2H_7N_5 + H_2SO_4 + H_2O$. Rhombische (HAUSHOFER, *B.* **25**. 546) glasglänzende Prismen (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **25**, 546). Leicht löslich in Wasser (RATHKE, *B.* **12**, 781). Reagiert sauer (EMICH, *M.* **4**, 410). — Pikrat s. Syst. No. 523.

$Cu(C_2H_6N_5)_2 + 2H_2O$ (Biguanidkupfer). Ziegelrote quadratische Blättchen, kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser mit tief amaranthroter Farbe. Reagiert stark alkalisch. Vermag auf $1Cu(C_2H_6N_5)_2$ noch 2 Äquivalente Säure zu binden (RATHKE, *B.* **12**, 782). — $Cu(C_2H_6N_5)_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine rote Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, nicht leicht löslich in verdünnten Säuren. Aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure krystallisiert Biguanidsulfat $C_2H_7N_5 + H_2SO_4 + H_2O$ (HERTH, *M.* **1**, 94).

N-Oxymethyl-N'-cyan-guanidin $C_3H_6ON_4$ = NC·NH·C(:NH)·NH·CH_2·OH bezw. H_2N·C(:N·CN)·NH·CH_2·OH. *B.* Aus 4 g Dicyandiamid in heißem Wasser mit 3,5 g 40%-iger Formaldehydlösung beim Eindunsten (POHL, *J. pr.* [2] **77**, 537). — Weißes Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). F: 118°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Eisessig, unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Kochen der Lösung in Wasser oder Alkohol unter Abspaltung von Formaldehyd. Bildet unbeständige Silber-, Quecksilber- und Platinverbindungen.

[Acetylguanyl]-harnstoff, Acetyl-[dicyandiamidin] $C_4H_8O_2N_4$ = CH_3·CO·NH·C(:NH)·NH·CO·NH_2. *B.* In Form des Hydrochlorids bei Einw. von Acetylchlorid im Einschmelzrohr bei 100° auf das Acetat des Guanylharnstoffs (OSTROGOVICH, *G.* **39** I, 540). Aus dem sauren Sulfat des Guanylharnstoffs beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkacetat auf dem Wasserbade, neben Guanylharnstoffsulfonsäure (S. 90) (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4537). — Die freie Base ließ sich nicht isolieren. — $C_4H_8O_2N_4$ + HCl. Gelbliches Krystallpulver; krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln, welche 2 Mol. H_2O enthalten (O.). Wird in kalter Schwefelsäure zu Guanylharnstoff entacetyliert und in der Wärme zu Guanidin zersetzt (O.). Liefert bei der Einw. von Alkalien Oxo-imino-methyl-tetrahydrotriazin HN:C—NH—C·CH_3 / NH—CO—N (Syst. No. 3888) (O.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Platinsalz. Dunkelgelbe Nadeln oder orangefarbige Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (O.).

N.N'-Dicarbäthoxy-guanidin, Guanidindicarbonsäurediäthylester $C_7H_{13}O_4N_3$ = C_2H_5·O_2C·NH·C(:NH)·NH·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus O-Äthyl-N.N'-dicarbäthoxy-isoharnstoff C_2H_5·O_2C·NH·C(O·C_2H_5):N·CO_2·C_2H_5 und alkoholischem Ammoniak (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 189). Man versetzt eine Lösung von 3,86 g Natrium in 40 g absolutem Alkohol mit 20 g Guanidinrhodanid, fügt 20 g Kohlensäurediäthylester hinzu, filtriert nach einigen Tagen und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure; es scheidet sich allmählich Dicarbäthoxy-guanidin aus, während Monocarbäthoxyguanidin in Lösung bleibt (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 29). Aus Guanidin (in alkoholischer Lösung) und Chlorameisensäureäthylester (NENCKI, *B.* **7**, 1588). — Kleine Nadeln. F: 162° (N.), 163° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther (N.). — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen Urethan und Monocarbäthoxyguanidin (N.). — $2C_7H_{13}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Harte rote Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°. Leicht löslich in Wasser (D., *Am. Soc.* **21**, 189).

Guanidinderivate von anorganischen Säuren.

Unterchlorigsäureguanidid, Chlorguanidin CH_4N_3Cl = H_2N·C(:NH)·NHCl bezw. H_2N·C(:NCl)·NH_2. *B.* Guanidincarbonat wird in wenig überschüssigem Eisessig gelöst und Chlorkalklösung zugegeben, bis eine dunkle Rotfärbung eintritt (KAMENSKI, *B.* **11**, 1602). — Blaßgelbes Krystallpulver. Verpufft im Capillarrohr bei etwa 150°. Löslich in Wasser und in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Bromguanidin CH_4N_3Br = H_2N·C(:NH)·NHBr bezw. H_2N·C(:NBr)·NH_2. *B.* Beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Guanidincarbonat und Brom (KAMENSKI, *B.* **11**, 1600). — Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Äther. Unlöslich in Ligroin. Verpufft im Capillarrohr bei etwa 110°, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich allmählich an der Luft.

Nitrosoguanidin H_2N·C(:NH)·NH·NO s. S. 124, **Nitroguanidin** H_2N·C(:NH)·NH·NO_2 s. S. 126.

Hydroxylaminderivate der Kohlensäure.

Acethydroxamsäurecarbonsäureäthylester, Carbäthoxy-acethydroxamsäure $C_5H_9O_4N$ = CH_3·CO·NH·O·CO_2·C_2H_5. = CH_3·C(OH):N·O·CO_2·C_2H_5 *B.* Aus Acethydroxamsäure und Chlorameisensäureäthylester (NEF, *B.* **29**, 1221; JONES, *Am.* **20**, 24). — Lange

Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 71—72°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Benzol und Chloroform; fast unlöslich in Ligroin (J.).

Äthylnitrolsäurecarbonsäureäthylester, Carbäthoxy-äthylnitrolsäure $C_5H_8O_5N_2$ = $CH_3 \cdot C(NO_2):N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylnitrolsäure und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Alkali (NEF, *B.* **29**, 1222; JONES, *Am.* **20**, 24). Aus Natriumnitroäthan und Chlorameisensäureäthylester (NEF, *B.* **29**, 1221; JONES, *Am.* **20**, 25). — Hellgelbes Öl. Kp_{17}: 143—144° (N.; J.); Kp: 210—215° (Zers.) (J.). Schwer löslich in Wasser (J.). — Wird von siedendem Wasser und von Alkalien in Kohlensäure und Äthylnitrolsäure zerlegt (J.).

Oxalsäure-bis-[amidoxim-O-carbonsäureäthylester] $C_8H_{14}O_6N_4$ = $[-C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediamidoxim mit 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester auf dem Wasserbade (ZINKEISEN, *B.* **22**, 2952). — Lange dünne Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 168°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol; löslich auch in Säuren und Basen.

[Carbäthoxycarbaminyl]-[äthyl-acetyl-ketoxim] $C_9H_{14}O_5N_2$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbäthoxy-carbonimid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N:CO$ und Isonitrosomethylpropylketon $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ in Äther (DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2397). — Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt nach vorherigem Sintern unter Gasentwicklung bei 44—46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und Benzol.

O.O'-Carbonyl-bis-isocapronamidoxim, Carbonat des Isocapronamidoxims $C_{13}H_{26}O_3N_4$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot O]_2CO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Isocapronamidoxim in Benzol mit einer Benzollösung von Phosgen (JACOBY, *B.* **19**, 1505). — Seideglänzende Nadeln. F: 114°. Leicht löslich in starkem Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser und Benzol, sowie in Alkalien; in Salzsäure leicht löslich.

Carbhydroxamsäureäthylester, N-Oxy-urethan $C_3H_7O_3N$ = $HO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ = $HO \cdot N:C(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 83. *B.* Beim Schütteln des Chlorameisensäureäthylesters mit salzsaurem Hydroxylamin in einer konz. wäßr. Sodalösung (HANTZSCH, *B.* **27**, 1255) oder mit trocknem Kaliumcarbonat in Äther (JONES, *Am.* **20**. 39). Entsteht auch bei gelindem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von $NH_2 \cdot ONa$ und Kohlensäurediäthylester (H.). — Dicke Flüssigkeit (J.). Erstarrt nicht im Kältegemisch (H.). Äußerst löslich in Wasser (J.), löslich in Alkohol und Äther (H.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung erst nach anhaltendem Kochen mit Salzsäure (H.). $FeCl_3$ erzeugt eine dunkelviolette Färbung (H.). Zersetzt sich bei der Destillation (selbst im Vakuum) unter Bildung von Urethan (J.). Oxyurethan wird durch salpetrige Säure in ein sehr zersetzliches, öliges, gelbes Nitrosoderivat übergeführt, das bei der Spaltung mit Ammoniak in CO_2, N_2, Wasser und Acetaldehyd zerfällt (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 82). — $NaC_3H_6O_3N$. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Reduziert Silber- und Kupferlösung. Explodiert bei 110° (JONES).

Kohlensäure-äthylester-[O-methyl-hydroxylamid], O-Methyläther des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Methoxy-urethan $C_4H_9O_3N$ = $CH_3 \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyljodid und dem Kaliumsalz des Oxyurethans in Methylalkohol (JONES, *Am.* **20**, 41). — Öl. Kp: 186—188°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser. Löslich in verdünnter Natronlauge. — Gibt keine Reaktion mit $FeCl_3$. Liefert durch Erhitzen mit konz. Salzsäure O-Methyl-hydroxylamin (s. Bd. I, S. 288).

Kohlensäure-äthylester-[O.N-dimethyl-hydroxylamid], O.N-Dimethyläther des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Methoxy-N-methyl-urethan $C_5H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot O \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. bei Methylhydroxylamin Syst. No. 381.

Kohlensäure-äthylester-[O-äthyl-hydroxylamid], O-Äthyläther des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Äthoxy-urethan $C_5H_{11}O_3N$=$C_2H_5 \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{17}: 95—97°. Kp_{700}: 195—196°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Gibt mit Phosphorpentachlorid C_2H_5Cl und O-Äthyl-hydroxylamin (s. Bd. I, S. 336) (JONES, *Am.* **20**, 45).

Oxyharnstoff, Hydroxylharnstoff $CH_4O_2N_2$. Konstitution nach CONDUCHÉ (*A. ch.* [8] **12**, 540; **13**, 82) $H_2N \cdot C(OH):N \cdot OH$, nach FRANCESCONI, PARROZZANI (*G.* **31** II, 334)

$$\begin{matrix} HO \cdot C \cdot NH_2 \\ HO \cdot \ddot{N} \end{matrix} \rightleftarrows HO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2.$$

B. Aus Kaliumcyanat und Hydroxylaminsulfat, neben anderen Produkten (DRESLER, STEIN, *A.* **150**, 242). Aus äquimolekularen Mengen Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte (HANTZSCH, *A.* **299**, 99); dabei bildet sich auch Isohydroxylharnstoff (F., P.). — *Darst.* Man löst salpetersaures Hydroxylamin in der 2—3-fachen Menge absoluten Alkohols, kühlt auf —10° bis —15° ab, setzt allmählich eine gesättigte wäßr. Lösung von Kaliumcyanat hinzu und filtriert vom Salpeter ab; man versetzt dann das Filtrat mit

absolutem Äther, filtriert von den sich abscheidenden Krystallen ab, verdunstet den Äther bei gelinder Wärme und krystallisiert den Hydroxylharnstoff aus Alkohol um (D., St.). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 128—130° (D., St.), 139—140° (F., P., *G.* **31** II, 338; C., *A. ch.* [8] **12**, 534). Zerfällt bei längerem Schmelzen in CO_2, NH_3 und Harnstoff (D., St.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, wenig in kaltem (D., St.). — Reduziert Silberlösung in der Wärme mit Spiegelbildung und Fehlingsche Lösung (D., St.). Reduziert bei Siedehitze Quecksilberoxyd zu Metall (D., St.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung, welche beim Kochen oder auf Zusatz von Säuren verschwindet (D., St.). Wird von Säuren schon in der Kälte zersetzt (D., St.). Durch Lösen in Methylalkohol und Einleiten von N_2O_3 entsteht reichlich untersalpetrige Säure (intermediäre Bildung von Nitrosooxyharnstoff $H_2N\cdot CO\cdot N(NO)OH$ (?) (Ha.). — Kaliumsalz. Sehr hygroskopisches Krystallpulver (Hodges, *A.* **182**, 214). — $2[Pb(O_2C\cdot CH_3)CH_3O_2N_2] + CH_4O_2N_2$. Kleine Krystalle (Ho.). — $4CuCH_2O_2N_2 + C_2H_4O_2$. Dunkelgrünes Pulver (Ho.).

Isooxyharnstoff, Isohydroxylharnstoff $CH_4O_2N_2$. Konstitution nach Conduché, (*A. ch.* [8] **12**, 540; **13**, 87) $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot OH$, nach Francesconi, Parrozzani (*G.* **31** II, 336) $HO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$.

B. Neben Hydroxylharnstoff bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid (1,75 g) auf Kaliumcyanat (2 g) unter Kühlung mit Eiswasser (F., P.). — Irisierende Blättchen. F: 70—72° (Zers.) (F., P.). Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, löslich in Äther (F., P.). — Reduziert Fehlingsche Lösung auch in der Kälte (F., P.). Gibt mit $FeCl_3$ eine flüchtige Rosafärbung (F., P.). Verwandelt sich beim Erhitzen in alkoholischer Lösung in Hydroxylharnstoff (F., P.). Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen in wäßr. Lösung (F., P.). Reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot \overline{CH\cdot O\cdot N}\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 4194); analog verläuft die Reaktion mit anderen aromatischen Aldehyden sowie Furfurol; von aliphatischen Aldehyden zeigt nur Önanthol, von Ketonen nur Aceton dieselbe Reaktion (Conduché, *C. r.* **140**, 434; *Bl.* [3] **35**, 419; *A. ch.* [8] **12**, 554; **13**, 21, 24).

Hydrochlorid $CH_4O_2N_2+HCl$. *B.* Mittels überschüssiger Salzsäure aus einer Lösung von Isohydroxylharnstoff in kaltem Wasser (F., P.). Aus der Verbindung $(CH_3)_2\overline{C\cdot O\cdot N}\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 4190) und wäßr. Salzsäure (C., *A. ch.* [8] **13**, 62). — Im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur haltbar (F., P.). — Zersetzt sich auf dem Wasserbade allmählich unter Entwicklung weißer Dämpfe (C., *A. ch.* [8] **13**, 62). Gibt in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali eine Verbindung KCO_2N (s. u.) (F., P., *G.* **31** II, 342).

Diacetylisohydroxylharnstoff $C_5H_8O_4N_2$. *B.* Bei etwa 7-stündigem Erhitzen von 0,4 g Isohydroxylharnstoff mit 70—80 ccm Acetylchlorid (Francesconi, Parrozzani, *G.* **31** II, 341). — Weiße Masse. F: 105—106°. Löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion, liefert aber beim Eindampfen im Vakuum einen viscosen Rückstand, der $FeCl_3$ stark rot färbt.

Verbindung KCO_2N. *B.* Man fügt zu einer kalten Lösung von Isohydroxylharnstoff (0,5 g) in absolutem Alkohol (30 ccm) eine äquivalente Menge alkoholischen Kalis (Francesconi, Parrozzani, *G.* **31** II, 342). Krystalle. — Gibt mit Eisenchlorid eine zunächst blutrote, dann gelbe Färbung. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Liefert mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ unbeständige Salze.

Oxybiuret $C_2H_5O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ oder $H_2N\cdot CO\cdot N(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *Darst.* Man mischt nicht sehr konzentrierte Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Kaliumcyanat, fällt mit Alkohol das Kaliumsulfat aus, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade und scheidet durch Zugabe absoluten Äthers eine ölige Schicht ab; die ätherische Schicht hebt man ab, destilliert den Äther zum Teil ab und verdunstet den Rest über Schwefelsäure (Dresler, Stein, *A.* **150**, 248). — Mikroskopische vierseitige Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 134°, zersetzt sich dann plötzlich. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kochendem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit Silberlösung beim Erwärmen einen weißen flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Spiegelbildung reduziert. Reduziert Quecksilberoxyd und Fehlingsche Lösung. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte unter Bildung von Hydroxylharnstoff. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Gibt mit wenig Kupferoxyd nach kurzem Kochen ein hellgrünes, in mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Salz.

Ammoniakdicarbonsäuredioxim, Iminobiscarbhydroxamsäure, Dioxybiuret $C_2H_5O_4N_3 = HN(CO\cdot NH\cdot OH)_2 = HN[C(OH):N\cdot OH]_2$. *B.* Aus Quecksilberdimethyl und Stickstoffperoxyd in Äther bei —15° (Bamberger, Müller, *B.* **32**, 3546). — Nadeln. Äußerst zersetzlich, meist kaum $^1/_2$ Stunde haltbar. Zersetzt sich, in ein auf 60° vorgewärmtes Bad gebracht, unter lebhaftem Aufschäumen. In kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion löslich. — Löst sich in Alkalien mit stark orangegelber, bald verblassender Farbe, unter Bildung

einer pseudonitrolartigen Säure und Auftreten eines betäubenden Geruches. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entstehen Ameisensäure, Stickoxydul, Hydroxylamin, Kohlensäure, Spuren Kohlenoxyd, Ammoniak und Stickstoff (?).

Kohlensäure-diamid-oxim, Oxyguanidin $CH_5ON_3 = HO \cdot N : C(NH_2)_2 = HN : C(NH_2) \cdot NH \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit Cyanamid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 132). — $2CH_5ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rubinrote Prismen. Sehr zersetzlich, an feuchter Luft unter Entwicklung von Untersalpetersäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

Kohlensäure-imid-bishydroxylamid, Carbhydroxamsäure-amidoxim, N.N'-Dioxy-guanidin $CH_5O_2N_3 = HO \cdot N : C(NH_2) \cdot NH \cdot OH = HN : C(NH \cdot OH)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Hydroxylamin und Bromcyan in methylalkoholischer Lösung bei starker Kühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit (WIELAND, *B.* **38**, 1449). — Dioxyguanidin wird durch 1-stündiges Kochen mit 25%iger Schwefelsäure kaum verändert (W., *B.* **38**, 1451). Färbt sich mit Alkali intensiv rot. — $CH_5O_2N_3 + HBr$. Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther) (W.). Zersetzt sich bei ca. 95° unter Gelbfärbung; bei 120° geht die Zersetzung stürmisch vor sich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Platinchlorid wird nach kurzem Stehen reduziert, ammoniakalische Silberlösung sofort. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam Methylamin, mit Zinnchlorür und Salzsäure Ammoniak. Bei der Einw. von wäßr. Kalilauge mit sofort folgender Neutralisation wurden erhalten Azoxybiscarbonsäureamidoxim $ON_2[C(:N \cdot OH) \cdot NH_2]_2$ (Syst. No. 210), die Verbindung $HO \cdot N : C \Big< \begin{matrix} N : N \\ HN \cdot NH \end{matrix} \Big> C : N \cdot OH$ (?) (s. u.) und Hydrazobiscarbonsäureamid $(-NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ (Syst. No. 209) (W., *B.* **38**, 1451). Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge wurde Aminomethylnitrosolsäure $ON \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ (s. u.) erhalten (W., *B.* **38**, 1456). Durch 7—8-stündige Einw. von wäßr. Natronlauge auf die gekühlte Lösung des Hydrobromids in Wasser entsteht Aminoazaurolsäure $H_2N \cdot C(NO) : N \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ (Syst. No. 209) (WIELAND, BAUER, *B.* **40**, 1683). Gibt mit Natriumdicarbonat und Benzoylchlorid in Wasser Dibenzoylazoxybiscarbonsäureamidoxim $ON_2[C(NH_2) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 929), Dibenzoyloxyguanidin $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(NH_2) : NO \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 929) und Dibenzhydroxamsäure (Syst. No. 931) (W., B., *B.* **40**, 1689).

Verbindung $C_2H_4O_2N_6 = HO \cdot N : C \Big< \begin{matrix} N = N \\ HN \cdot NH \end{matrix} \Big> C : N \cdot OH$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von wäßr. Kalilauge auf Dioxyguanidinhydrobromid (WIELAND, *B.* **38**, 1454). — Ammoniumsalz $C_2H_7O_2N_7$. Carminrote Krystalle (aus Wasser). Explodiert bei 158°.

Nitrosoformamidoxim, Nitrosoaminoformaldoxim, Aminomethylnitrosolsäure $CH_3O_2N_3 = ON \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf Dioxyguanidinhydrobromid (WIELAND, *B.* **38**, 1456). — Grüne Tafeln, die bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit in eine gelbe amorphe Masse übergehen. — Wird durch Mineralsäuren rasch zersetzt. Macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei, aus Schwefelwasserstoff Schwefel. — $KCH_2O_2N_3$. Stahlblaue Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Zersetzungspunkt: 213°. In Wasser mit dunkelolivbrauner Farbe löslich. Liefert mit Silbernitratlösung und Salpetersäure Knallsilber (WIELAND, *B.* **42**, 820). — $AgCH_2O_2N_3$. Dunkelschiefergraue Nadeln.

Chlornitroformaldoxim, Chlormethylnitrolsäure $CHO_3N_2Cl = CCl(NO_2) : N \cdot OH$. *B.* Aus Chloraceton oder α-Chlor-α-isonitroso-aceton (Syst. No. 279) durch Salpetersäure (D: 1,48), neben Oxalsäure (PONZIO, *G.* **37** II, 42). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 101° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Äther und Eisessig, sehr wenig in kaltem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Petroläther. — An der Luft unbeständig, kann aber in einem zugeschmolzenen Gefäße unzersetzt aufbewahrt werden. Wasser und verdünnte Alkalien bewirken eine Zersetzung in Kohlensäure, Salzsäure und Stickoxydul. Mit verdünnten Säuren tritt die Zersetzung erst bei längerem Kochen auf. Macht aus Silberbenzoat Benzoesäure frei.

Bromnitroformaldoxim, Brommethylnitrolsäure $CHO_3N_2Br = CBr(NO_2) : N \cdot OH$. *B.* Bei ¼-stündigem Erhitzen von Bromisonitrosoaceton mit der gleichen Menge Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbade (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 102). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 93° unter Entwicklung roter Dämpfe. Sehr leicht löslich in kaltem Äther und Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Wenig stabil; nimmt an feuchter Luft einen stechenden Geruch an. Zersetzt sich in Wasser zu Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und Stickoxydul. Löst sich in verdünnten Alkalien unter Rotfärbung und Zersetzung. Ist dagegen in Gegenwart von Säuren ziemlich beständig.

Monohydrazid der Kohlensäure, Carbhydrazidsäure.

Kohlensäuremonohydrazid, Hydrazinmonocarbonsäure, Hydrazinoameisensäure, Carbhydrazidsäure $CH_4O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd in nicht zu verdünnte wäßr. Hydrazinlösung (STOLLÉ, HOFMANN, *B.* **37**, 4523). Die Additionsverbindung des neutralen Zinksalzes mit Hydrazin (s. u.) entsteht, wenn man Zinkstücke, die halb mit Hydrazinhydrat bedeckt sind, der Einw. der Luft aussetzt (EBLER, SCHOTT, *J. pr.* [2] **79**, 72). Über die intermediäre Bildung von Hydrazinmonocarbonsäure bei der Oxydation von Harnstoff durch unterchlorigsaure und unterbromigsaure Salze vgl. SCHESTAKOW, Ж. **37**, 7; *C.* **1905** I, 1227. — Weißes Pulver. Zerfällt bei ca. 90° in Kohlendioxyd und hydrazincarbonsaures Hydrazin (ST., H.). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + CH_4O_2N_2$. Krystalle. F: ca. 70°; Kp_{23}: ca. 75°; Kp: ca. 140° (ST., H.). Sehr hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser ohne Zersetzung. Entwickelt mit Säuren Kohlendioxyd (ST., H.). Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° zum Teil in Kohlensäuredihydrazid (S. 121) über (ST., H.). — $Zn(CH_3O_2N_2)_2 + 2N_2H_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser (E., SCH.). — $Ni(CH_3O_2N_2)_2$. Leicht zersetzliches blaues Salz; die Lösungen sind ebenfalls blau gefärbt (CALLEGARI, *G.* **36** II, 66).

Hydrazinmonocarbonsäureäthylester, N-Amino-urethan $C_3H_8O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Hydrazinhydrat in trocknem Äther (STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 276). Durch Schütteln von Ammoniaktricarbonsäuretriäthylester mit 50%igem Hydrazinhydrat, neben Ammoniaktricarbonsäuredihydrazid (DIELS, *B.* **36**, 744). Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Nitrourethan-Ammonium in ein Gemisch aus überschüssigem Zinkstaub und 3—4 Mol.-Gew. verdünnter Essigsäure (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 293). — Öl. Kp_{13}: 92° (D.). — Gibt mit Natriumnitrit in schwach essigsaurer Lösung Triazoameisensäureäthylester (HANTZSCH, *B.* **36**, 2057). — $C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Blättchen (aus Methylalkohol + Äther). F: 129° (ST., B.). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (TH., L.).

Symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester, Hydrazoameisensäure-diäthylester $C_6H_{12}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt allmählich 7,5 g Hydrazinhydrat, verdünnt mit 15 g Alkohol, in mit 3 Vol. absolutem Alkohol verdünnten Chlorameisensäureester (11 g) ein und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 476; vgl. *B.* **27**, 774). — Große Prismen (aus siedendem Wasser). F: 130°; Kp: ca. 250° (teilweise Zersetzung) (C., HEI.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (C., HEI.). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 280. — Unzersetzt löslich in konz. Ammoniak (C., HEI.). Zerfällt erst bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien in Kohlendioxyd, Hydrazin und Alkohol (C., HEI.). Mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat bei 100° entsteht das Hydrazinsalz des N-Amino-urazols $\begin{matrix} HN-CO \\ | \\ HN-CO \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$ (Syst. No. 3888) (C., HEI.; vgl. BUSCH, *B.* **40**, 2093; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 422). Reduziert ammoniakalische Silberlösung bei längerem Stehen, FEHLINGsche Lösung erst beim Erhitzen (C., HEI.). Konzentrierte Salpetersäure erzeugt Azodicarbonsäurediäthylester (C., HEI.).

Semicarbazid.

Kohlensäure-amid-hydrazid, Carbamidsäurehydrazid, Hydrazincarbonsäureamid, Semicarbazid $CH_5ON_3 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

Stellungsbezeichnung für Benennung von Abkömmlingen: $H_2\overset{1}{N} \cdot \overset{2}{N}H \cdot \overset{3}{C}O \cdot \overset{4}{N}H_2$ (vgl. PULVERMACHER, *B.* **26**, 2813).

B. und *Darst.* Durch 20-stündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Harnstoff mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 100° (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 56; *J. pr.* [2] **52**, 465). — Man trägt allmählich unter Umrühren bei 0° ein Gemisch aus 225 g rohem Nitroharnstoff, 1700 ccm konz. Salzsäure und etwas Eis in mit Eis angerührten, überschüssigen Zinkstaub ein, läßt kurze Zeit stehen und versetzt das abgesaugte und mit Kochsalz gesättigte Filtrat mit 200 g Natriumacetat und 100 g Aceton; das nach mehrstündigem Stehen abfiltrierte Acetonsemicarbazon-Zinkchlorid wird mit Kochsalzlösung und wenig Eiswasser gewaschen und mit konz. Ammoniak (350 ccm auf 200 g der Verbindung) zerlegt (THIELE, HEUSER, *A.* **288**, 312). Für die Darstellung des Semicarbazids aus Nitroharnstoff eignet sich am besten ein Nitroharnstoff, welcher aus salpetersaurem Harnstoff aus Harn gewonnen wurde. Die Spaltung des Acetonsemicarbazons wird am besten mit der zur Bindung des entstehenden Semicarbazids eben ausreichenden Menge rauchender Salzsäure ausgeführt; nach erfolgter Lösung werden Wasser und Aceton im Vakuum bei 60° abdestilliert (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1523 Anm.). Darstellung von Semicarbazid aus Nitroharnstoff durch elektrolytische Reduktion: HOLROYD, *Soc.* **79**, 1326. — Man löst 130 g Hydrazinsulfat in 1 Liter Wasser und 55 g Soda und versetzt mit 85 g Kaliumcyanat; nach 12-stündigem Stehen wird

mit Essigsäure angesäuert und das Semicarbazid an Benzaldehyd gebunden. Man erwärmt dann 20 g Benzylidensemicarbazid vorsichtig mit 40 g rauchender Salzsäure, fügt so viel Wasser hinzu, daß eben alle feste Substanz in Lösung geht, und schüttelt die warme Lösung wiederholt mit Benzol aus; aus der wäßr. Lösung scheidet sich beim Erkalten das Hydrochlorid des Semicarbazids aus (THIELE, STANGE, *B.* **27**, 32; *A.* **283**, 19). Zu einer 50—60° warmen Lösung von 130 g Hydrazinsulfat und 54 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 86 g Kaliumcyanat in 500 ccm Wasser. Am nächsten Tage versetzt man die filtrierte Flüssigkeit mit 120 g Aceton und läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Alsdann filtriert man die ausgeschiedene Salzmasse ab, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahiert die gesamte Salzmasse im Extraktionsapparat mit Alkohol, der etwas Aceton enthält. Von dem aus dem Alkohol sich ausscheidenden Acetonsemicarbazon werden je 11,5 g mit 10 g konz. Salzsäure schwach erwärmt, bis eben Lösung eingetreten ist; beim Erkalten scheidet sich dann salzsaures Semicarbazid aus (BILTZ, ARND, *A.* **339**, 250 Anm.). Man erhitzt 500 ccm destilliertes Wasser und 130 g Hydrazinsulfat auf etwa 100°, setzt in kleinen Portionen 69 g Kaliumcarbonat hinzu, trägt nach dem Erkalten 81 g Kaliumcyanat ein, läßt die Masse 12—15 Stunden stehen und verdünnt sie dann mit 300 ccm Alkohol, wodurch das Kaliumsulfat nahezu vollständig gefällt wird. Man saugt den Krystallbrei ab, wäscht ihn mit etwas 80-volumprozentigem Alkohol nach, dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne und erschöpft den Rückstand durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol, aus welchem beim Erkalten das Semicarbazid auskrystallisiert (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **33**, 163).

Sechsseitige Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 96° (C., HEI.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (C., HEI.). Die wäßr. Lösung des Semicarbazids reagiert neutral (C., HEI.). Mit 1 Mol. Säure bildet Semicarbazid gut charakterisierte Salze. Hydrolyse des Hydrochlorids: WOOD, *Soc.* **83**, 576; VELEY, *Soc.* **93**, 661. — Bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit ist Semicarbazid lange haltbar, Spuren von Feuchtigkeit bewirken aber raschen Zerfall (BOU., LO.). Bei der Zersetzung des Semicarbazids bilden sich Hydrazindicarbonsäurediamid und Hydrazin (C., HEI.). Auch beim Erhitzen erfolgt dieser Zerfall (C., HEI.). Semicarbazid reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (C., HEI.). Bei der Einw. von Natriumhypochlorit zersetzt es sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 450). Bei der Einw. von Natriumhypobromit werden $^2/_3$ des im Semicarbazid enthaltenen Stickstoffs als Gas entwickelt, ferner treten Ameisensäure und Isocyansäure auf (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1232). Semicarbazid zersetzt sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Hydrazin, Ammoniak und Kohlendioxyd (C., HEI.). Salpetrige Säure erzeugt Carbamidsäureazid (C., HEI.). — Semicarbazid reagiert leicht mit den meisten Oxoverbindungen (z. B. Acetaldehyd, Aceton usw.) unter Bildung der „Semicarbazone": $(R)(R')CO + H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 = (R)(R')C{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + H_2O$ (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 4; BAEYER, *B.* **27**, 1918). Da diese Verbindungen meist gut krystallisieren, scharf schmelzen, schwer löslich und durch starke Säuren wieder in die Komponenten spaltbar sind, ist die Reaktion für den Nachweis und die Abscheidung von Oxoverbindungen sehr wertvoll. Die Einw. auf die äquimolekulare Menge Chloralhydrat in wäßr., bezw. Chloralalkoholat in alkoholischer Lösung führt zu dem Anlagerungsprodukt $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (KLING, *C. r.* **148**, 569; *Bl.* [4] **5**, 412). Mit der äquimolekularen Menge Dichloraldehydhydrat in alkoholischer Lösung entsteht das Semicarbazon $CHCl_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur daneben noch Glyoxalbissemicarbazon, in siedendem Wasser ausschließlich das letztere (KLING). Bei manchen α.β-ungesättigten Ketonen entstehen unter geeigneten Bedingungen durch Addition eines zweiten Moleküls Semicarbazid an die Doppelbindung „Semicarbazid-semicarbazone"; so gibt Mesityloxyd mit Semicarbazid in neutraler oder alkalischer Lösung das Semicarbazon, in saurer Lösung bei mehrtägigem Stehen das Semicarbazid-semicarbazon $(CH_3)_2C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ (RUPE, SCHLOCHOW, *B.* **36**, 4378; RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4503). Diacetyl liefert ein Monosemicarbazon $CH_3\cdot CO\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ und ein Bis-semicarbazon $CH_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ (POSNER, *B.* **34**, 3977; DIELS, *B.* **35**, 347; BILTZ, *B.* **41**, 1881); analog verhält sich Benzil, doch erfolgt hier beim Erhitzen des Diketons oder seines Monosemicarbazons mit Semicarbazid, am besten in essigsaurer Lösung, weitere Kondensation zu Diphenyloxytriazin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{:}N\cdot CO \\ C_6H_5\cdot C{:}N\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3881) (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 27; POSNER, *B.* **34**, 3979; BILTZ, ARND, *B.* **35**, 344; *A.* **339**, 250; BILTZ, *B.* **38**, 1417). Mit β-Diketonen (Acetylaceton, Benzoylaceton usw.) entstehen Pyrazol-Körper des Typus $\begin{matrix} R\cdot C{:}CH\cdot C\cdot R' \\ H_2N\cdot CO\cdot N\text{——}N \end{matrix}$ (POSNER, *B.* **34**, 3975). Acetonylaceton liefert mit Semicarbazid ein Bis-semicarbazon $CH_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ (POSNER, *B.* **34**, 3985), ω.ω-Dimethyl-acetonylaceton dagegen

die Pyrrolverbindung $C_9H_{15}ON_3$ = HC:C(CH_3)—, HC:C[CH(CH_3)$_2$]— >N·NH·CO·NH_2 (Syst. No. 3048) (WALLACH, MEISTER, *A*. **362**, 265). Isonitrosoacetylaceton $(CH_3·CO)_2C$:N·OH reagiert mit Semicarbazid unter gleichzeitiger Bildung von Isonitrosoacetylaceton-monosemicarbazon und 1-Carbaminyl-3.5-dimethyl-4-nitroso-pyrazol CH_3·C——C·NO, N·N(CO·NH_2)·C·CH_3 (Syst. No. 3467), Isonitrosobenzoylaceton gibt 1-Carbaminyl-3-methyl-5-phenyl-4-nitroso-pyrazol (Syst. No. 3482) (SACHS, ALSLEBEN, *B*. **40**, 671, 677). Mit Aldosen bildet Semicarbazid Semicarbazone (MAQUENNE, GOODWIN, *Bl*. [3] **31**, 1075; KAHL, *C*. **1904** II, 1494). Verhalten gegen Ketosen: MA., GO.: KAHL. Semicarbazid verbindet sich langsam mit Dicyan zu „Dicyansemicarbazid" NC·C(NH_2):N·NH·CO·NH_2 (S. 116) (THIELE, SCHLEUSSNER, *A*. **295**, 162). Semicarbazid gibt mit Acetessigester schon in saurer Lösung, schneller nach Abstumpfung der freien Mineralsäure durch Natriumacetat, das Semicarbazon $C_2H_5·O_2C·CH_2·C(CH_3)$:N·NH·CO·NH_2 (Syst. No. 280) (TH., STANGE, *A*. **283**, 7, 29); mit überschüssigem Acetessigester und überschüssiger Soda entsteht aber die Verbindung CH_3·C===N, CH_2·CO·N·CO·N:C(CH_3)·CH_2·CO_2·C_2H_5 (Syst. No. 3561) (TH., ST.). Bei der Einw. von Semicarbazid auf Benzalanilin entstehen Benzaldehydsemicarbazon und Anilin; analog verläuft die Reaktion mit anderen Anilen (OTT, *M*. **26**, 339).

Quantitative Bestimmung. Man kocht Semicarbazid-Hydrochlorid $^1/_4$ Stunde mit verdünnter Schwefelsäure, oxydiert das entstandene Hydrazin durch einen Überschuß einer titrierten Kaliumjodatlösung, kocht die erhaltene Lösung auf, bis alles Jod vertrieben ist, und titriert das unzersetzt gebliebene Jodat mit Natriumthiosulfat (MASELLI, *G*. **35** I, 271).

Salze und Additionsverbindungen. CH_5ON_3 + HCl. Prismen (aus verdünntem Alkohol (THIELE, STANGE, *B*. **27**, 33; *A*. **283**, 20). F: 173° (Zersetzung). Sehr leicht löslich mit saurer Reaktion in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. — CH_5ON_3 + H_2SO_4. Prismen. F: 144°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (TH., ST., *A*. **283**, 23). — CH_5ON_3 + HNO_3. Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (TH., ST., *A*. **283**, 22). — CH_5ON_3 + HNO_3 + H_2O. Prismen (aus Wasser). F: ca. 65°. Verliert das Krystallwasser im Vakuum (TH., ST., *A*. **283**, 22). — Pikrat s. Syst. Nr. 523.

2CH_5ON_3 + Cu$(NO_3)_2$. Tiefblaue Krystalle. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol (TH., ST., *A*. **283**, 24). — CH_5ON_3 + $CuCl_2$. Hellblauer krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (TH., ST., *A*. **283**, 23). — 3CH_5ON_3 + 2Na_3[Fe(CN)$_5$CO] oder CH_5ON_3 + 2Na_3[Fe(CN)$_5${C:(N·NH·CO·NH_2)}] + 2H_2O. *B*. Man dampft ein Gemisch von 0,983 g wasserfreiem Carbonylferrocyannatrium (Bd. II, S. 82), 1,2 g krystallinisches Semicarbazid und 5 ccm Wasser bei 55° ein (MULLER, *Bl*. [3] **33**, 947). Weißes hygroskopisches Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser. Die essigsaure Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt. — CH_5ON_3 + [$Fe_4(NO)_7S_3$H]. *B*. Aus dem ROUSSINschen Salz $Fe_4(NO)_7S_3Na$ + 2H_2O und Semicarbazid (BELLUCCI, CECCHETTI, *R*. *A*. *L*. [5] **15** II. 472, 474; *G*. **37** I, 169, 170). Schwarze Krystalle (aus Wasser); löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform.

In der Amidgruppe substituierte Semicarbazide.

Kohlensäure-ureid-hydrazid, Allophansäurehydrazid, 4-Carbaminyl-semicarbazid, Semicarbazid-carbonsäure-(4)-amid, Aminobiuret $C_2H_6O_2N_4$ = H_2N·NH·CO·NH·CO·NH_2. *B*. Durch Reduktion von Nitrobiuret (S. 126) mit Zinkstaub und Salzsäure. Isolierung mittels der Benzalverbindung, welche durch konz. Salzsäure auf dem Wasserbade zerlegt wird (THIELE, UHLFELDER, *A*. **303**, 101). — $C_2H_6O_2N_4$ + HCl. Kleine Fasern und Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 185°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen. Bei längerem Kochen der wäßr. Lösung bilden sich Chlorammonium und Urazol NH·CO, NH·CO >NH (Syst. No. 3888). Mit Nitrit entsteht Allophansäureazid (S. 129). — $C_2H_6O_2N_4$ + HNO_3. Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Kohlensäure-guanidid-hydrazid, Guanidinoameisensäurehydrazid, Guanidincarbonsäurehydrazid, Semicarbazid-carbonsäure-(4)-amidin, Aminodicyandiamidin $C_2H_7ON_5$ = H_2N·NH·CO·NH·C(:NH)·NH_2. *B*. Das Hydrochlorid entsteht durch Reduktion von Nitrodicyandiamidin (S. 126) mit Zinkstaub und Salzsäure; aus der mit Benzaldehyd geschüttelten Reduktionslösung scheidet sich das Hydrochlorid der Benzaldehyd-

verbindung ab, welches durch Salzsäure zerlegt wird (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 110; vgl. IONA, *G.* **38** II, 480). — $C_2H_7ON_5 + 2HCl$. Weiße Nadeln. F: 191°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Methylalkohol und Alkohol (TH., U.). Gibt mit Natriumnitrit Guanidincarbonsäureazid (S. 130) (TH., U.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Ammoniakdicarbonsäuredihydrazid, Iminodiameisensäuredihydrazid, „Iminodicarbonsäuredihydrazid", Diaminobiuret $C_2H_7O_2N_5 = NH(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Schütteln von Ammoniaktricarbonsäuretriäthylester (S. 28) mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung, neben Hydrazincarbonsäureäthylester (DIELS, *B.* **36**, 744). — Prismen (aus Wasser + Alkohol) oder Nadeln (aus Eisessig). F: 199—200° (korr.) (Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Kupfersalz eine schmutzig olivgrüne Fällung, die sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung in ein weißgrünes Pulver verwandelt, aus welchem verdünnte Salzsäure Urazol (Syst. No. 3888) abscheidet. Auch bei der Einw. verdünnter Salzsäure auf die wäßr. Lösung von Diaminobiuret entsteht Urazol.

In der Hydrazidgruppe substituierte Semicarbazide.
a) Semicarbazone von Monooxoverbindungen.

Methylenverbindung des Formaldehydsemicarbazons, Methylen-bis-[methylensemicarbazid] $C_5H_{10}O_2N_6 + \frac{1}{2}H_2O = [CH_2{:}N \cdot N(CO \cdot NH_2)]_2CH_2 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $(CH_2{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2CH_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei der Einw. von 4%iger Formaldehydlösung auf Semicarbazid-Hydrochlorid entsteht ein gallertartiges Kondensationsprodukt, welches wahrscheinlich aus 2 Mol.-Gew. Semicarbazid und 3 Mol.-Gew. Formaldehyd gebildet ist (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 91). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Durch Einw. von Blausäure entsteht eine krystallisierende Verbindung (F: 127,5°).

Semicarbazon des Acetaldehyds, Acetaldehydsemicarbazon, Äthyliden-semicarbazid $C_3H_7ON_3 = CH_3 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus berechneten Mengen Acetaldehydammoniak und salzsaurem Semicarbazid in konz. wäßr. Lösung (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 79). — *Darst.* Man rührt 130 g Hydrazinsulfat und 55 g Natriumcarbonat mit 50 ccm Wasser an, setzt eine Lösung aus 85 g Kaliumcyanat in 60 ccm Wasser zu, säuert nach 12-stündigem Stehen mit Essigsäure an, filtriert und versetzt das gekühlte Filtrat mit 55 ccm Acetaldehyd (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* **29**, 884). — Weiße Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 162° (TH., B.). — Wird durch Säuren leicht zerlegt (TH., B.). Gibt durch Anlagerung von Blausäure α-Semicarbazino-propionitril $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (Syst. No. 390) (TH., B.).

Semicarbazon des Chloracetaldehyds, [β-Chlor-äthyliden]-semicarbazid $C_3H_6ON_3Cl = CH_2Cl \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Semicarbazid und Chloracetaldehyd-Hydrat in alkoholischer Lösung beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure (KLING, *C. r.* **148**, 570; *Bl.* [4] **5**, 415). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus kaltem Alkohol). F: 134—135° (Zers.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Semicarbazon des Dichloracetaldehyds, [β.β-Dichlor-äthyliden]-semicarbazid $C_3H_5ON_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Semicarbazid und Dichloracetaldehyd-Hydrat in alkoholischer Lösung beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure (KLING, *C. r.* **148**, 569; *Bl.* [4] **5**, 414). — Krystallinisches Pulver (aus Chloroform). F: 155—156° (Zers.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Glyoxalsemicarbazon.

Semicarbazidderivat des Chloralhydrats $C_3H_6O_2N_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Semicarbazid und Chloralhydrat in Wasser, bezw. Chloralalkoholat in Alkohol (KLING, *C. r.* **148**, 569; *Bl.* [4] **5**, 412). — Krystalle. Wird nach einigen Tagen unter Zersetzung gelb, rascher beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Chlorwasserstoff und Glyoxylsäuresemicarbazon.

Semicarbazon des Propionaldehyds, Propyliden-semicarbazid $C_4H_9ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Existiert in zwei isomeren Formen, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden (NEF, *A.* **335**, 202). — *B.* Aus Propionaldehyd und Semicarbazid in konz. wäßr. Lösung erhält man gewöhnlich fast nur die α-Form; zuweilen entsteht daneben in ebenso großer Menge die β-Form.

α-Form. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 88—90°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Benzol.

β-Form. Tafeln (aus Wasser). F: 154°. In Benzol viel weniger löslich als die α-Verbindung.

Semicarbazon des Acetons, Acetonsemicarbazon, Isopropyliden-semicarbazid $C_4H_9ON_3 = (CH_3)_2C{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Semicarbazid und Aceton in schwach alkali-

scher oder essigsaurer Lösung (THIELE, STANGE, *B.* **27**, 32; *A.* **283**, 19; vgl. BAEYER, *B.* **27**, 1918; BILTZ, *A.* **339**, 250 Anm.). — Nadeln (aus Wasser oder Aceton). F: 187° (Zers.) (TH., ST.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (TH., ST.). Leichter löslich in Alkohol als in Aceton (B.). Hydrolyse des Hydrochlorids: WOOD, *Soc.* **83**, 576. — Bei der Destillation entsteht Dimethylketazin (Bd. I, S. 651) (SCHOLTZ, *B.* **29**, 611). Wird von Mineralsäuren leicht gespalten (TH., ST.). Mit Blausäure entsteht α-Semicarbazino-isobutyronitril $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ (Syst. No. 390) (TH., ST., *A.* **283**, 33). Beim Kochen mit konz. Ameisensäure entsteht Diformylsemicarbazid (S. **115**) und dann 3-Oxy-1.2.4-triazol (Syst. No. 3872) (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 379). Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthylamin auf 240° Aceton-β-naphthylsemicarbazon $(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 1728) (BORSCHE, *B.* **34**, 4302). — $(C_4H_9ON_3)_2 + ZnCl_2$. Feine Nädelchen (aus Wasser). F: 196° (Zers.) (THIELE, HEUSER, *A.* **288**, 312). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Semicarbazon des Chloracetons, [Chlor-isopropyliden]-semicarbazid $C_4H_8ON_3Cl = CH_2Cl\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und Semicarbazid-Hydrochlorid (MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 456). — Krystalle. F: 163—165° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Wasser in die Verbindung $OC<\begin{matrix}NH\cdot N:C\cdot CH_3\\ NH\text{——}CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3872) über.

Semicarbazon des Nitroacetons, [Nitro-isopropyliden]-semicarbazid $C_4H_8O_3N_4 = O_2N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Nitroaceton oder Nitromesityloxyd (Bd. I, S. 739) und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Kaliumacetat (vgl. BAEYER, *B.* **27**, 1918) (HARRIES, *A.* **319**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°.

Semicarbazon des Triazoacetons, [Azido-isopropyliden-semicarbazid $C_4H_8ON_6 = N_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 6 g Triazoaceton, 6,5 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 5 g Natriumacetat in wäßr. Lösung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 82). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 152°. — Wäßr. Kalilauge oder konz. Schwefelsäure zersetzt unter Gasentwicklung.

Isopropyliden-aminobiuret, „Acetonaminobiuret" $C_5H_{10}O_2N_4 = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Aminobiuret-Hydrochlorid, Aceton und Natriumacetat in konz. Lösung (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 102). — Nadeln. F: 189°. Löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Mineralsäuren spalten die Verbindung leicht. Geht durch Anlagerung von Blausäure in Allophanylhydrazinoisobutyronitril $(CH_3)_2C(CN)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 390) über.

1-Isopropyliden-semicarbazid-carbonsäure-(4)-amidin, „Acetonaminodicyandiamidin" $C_5H_{11}ON_5 = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2 Mol.-Gew. Aminodicyandiamidin-bis-Hydrochlorid (S. **100**), die in konz. wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Soda versetzt sind, und einem geringen Überschuß von Aceton; beim Abkühlen des Gemisches scheidet sich das Hydrochlorid ab (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 111). — $C_5H_{11}ON_5 + HCl$. Blättchen und Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 206°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

Semicarbazon des Methyl-äthyl-ketons $C_5H_{11}ON_3 = C_2H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon und salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat (SCHOLTZ, *B.* **29**, 610; vgl. BAEYER, *B.* **27**, 1918). — Blättchen (aus Wasser); F: 135—136° (SCH.). Nadeln (aus Benzol + Ligroin); F: 135—136° (DILTHEY, *B.* **34**, 2122). Prismen (aus Benzol + Ligroin); F: 143—144° (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 508). Schmilzt bei schnellem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 145° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 818). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (SCH.). — Zerfällt beim Destillieren in Methyl-äthyl-ketazin (Bd. I, S. 669) und Hydrazodicarbonamid bezw. Urazol (Syst. No. 3888) (SCH.).

Semicarbazon des Methyl-[β-chlor-äthyl]-ketons $C_5H_{10}ON_3Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-keton und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 274). — Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wenig beständig. Beim Kochen mit wäßr. Natriumacetatlösung entsteht 3-Methyl-1-carbaminyl-pyrazolin $H_2N\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}N\text{===}C\cdot CH_3\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3461).

Semicarbazon des Triazomethyl-äthyl-ketons $C_5H_{10}ON_6 = C_2H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus Triazomethyl-äthyl-keton und Semicarbazid-Hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 677). — Nadeln (aus Benzol). F: 101°. Löslich in heißem Wasser.

Semicarbazon des Methyl-[α-triazo-äthyl]-ketons $C_5H_{10}ON_6 = CH_3\cdot CH(N_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[α-triazo-äthyl]-keton und Semicarbazid-Hydrochlorid bei

Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 676). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 94°. Leicht löslich in gewöhnlichen Mitteln außer in Petroläther; mäßig löslich in Wasser.

Semicarbazon des Isobutyraldehyds, Isobutyliden-semicarbazid $C_5H_{11}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 125,5° (STOERMER, *B.* **39**, 2297), 126° (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 305). Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther (B., S.).

Semicarbazon des Methyl-propyl-ketons $C_6H_{13}ON_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Wasser oder aus absolutem Äther mit wenig absolutem Alkohol). F: 100° (SCHOLTZ, *B.* **29**, 611), 108° (PADOA, PONTI, *R. A. L.* [5] **15** II, 611; *G.* **37** II, 110), 110° bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 818 Anm., 819), 112° (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1083). Unlöslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (SCH.; BOU., BO.). Bei der Destillation entsteht Methyl-propyl-ketazin (Bd. I, S. 677) (SCH.).

Semicarbazon des Methyl-[α.α-dinitro-propyl]-ketons $C_6H_{11}O_5N_5$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(NO_2)_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Isonitroso-methylpropylketons und Stickstofftetroxyd in Äther (PONZIO, *G.* **34** I, 413). — Blättchen (aus Chloroform), F: 143—144° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther.

Semicarbazon des Diäthylketons $C_6H_{13}ON_3$ = $(C_2H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 139° (DILTHEY, *B.* **34**, 2122; MANNICH, ZERNIK, *Ar.* **246**, 180).

Semicarbazon des Äthyl-[β-chlor-äthyl]-ketons $C_6H_{12}ON_3Cl$ = $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-[β-chlor-äthyl]-keton und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; M., *Bl.* [4] **3**, 274). — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit wäßr. Natriumacetatlösung entsteht 3-Äthyl-1-carbaminyl-pyrazolin (Syst. No. 3461).

Semicarbazon des Äthyl-[β-brom-äthyl]-ketons $C_6H_{12}ON_3Br$ = $CH_2Br\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-[β-brom-äthyl]-keton und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 281). — Weiße Masse. Nicht krystallisierbar. Ohne scharfen Schmelzpunkt. Verändert sich in der Hitze.

Semicarbazon des Äthyl-[α.α-dinitro-äthyl]-ketons $C_6H_{11}O_5N_5$ = $CH_3\cdot C(NO_2)_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Isonitroso-diäthylketons und Stickstofftetroxyd in Äther (PONZIO, *G.* **34** I, 412). — Prismen (aus Chloroform). F: 147° bis 148° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Chloroform, löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

Semicarbazon des dl-Methyl-äthyl-acetaldehyds $C_6H_{13}ON_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 103—105° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 555; *Bl.* [4] **1**, 406).

Semicarbazon des Methyl-isopropyl-ketons $C_6H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-isopropyl-keton und Semicarbazid-Hydrochlorid bei Gegenwart von Kaliumacetat in konz. wäßr. Lösung (TRASCIATTI, *G.* **29** II, 100). — Krystalle (aus absolutem Äther). F: 110° (T.); schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 114° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 822). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Wasser (T.).

Semicarbazon des Trimethyl-acetaldehyds $C_6H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_3C\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 192° (Sublimation) (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 1109; *Bl.* [3] **31**, 1326). Löslich in heißem Wasser.

Semicarbazon des n-Capronaldehyds, n-Hexyliden-semicarbazid $C_7H_{15}ON_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus n-Capronaldehyd und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 319). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 106°.

Semicarbazon des Methyl-butyl-ketons $C_7H_{15}ON_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylbutylketon und Semicarbazid-Hydrochlorid mit Natriumacetat in wäßr. Lösung (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 823). — Krystalle (aus Alkohol); schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 121° (BLAISE, LU.). Blättchen (aus heißem Alkohol-Petroläther); schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 127° (korr.) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1157).

Semicarbazon des Äthyl-propyl-ketons $C_7H_{15}ON_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 118° (MASSON, *C. r.* **132**, 485), 110° (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218).

Semicarbazon des [β-Chlor-äthyl]-propyl-ketons $C_7H_{14}ON_3Cl$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Analog Methyl-[β-chlor-äthyl]-keton-semicarbazon (S.

102) (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; M., *Bl.* [4] **3**, 274). — Unlöslich in Wasser, schwer in kalten organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit wäßr. Natriumacetatlösung entsteht 3-Propyl-1-carbaminyl-pyrazolin (Syst. No. 3461).

Semicarbazon des Methyl-propyl-acetaldehyds $C_7H_{15}ON_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus heißem Benzol). F: 100—102° (SOMMELET *A. ch.* [8] **9**, 556; *Bl.* [4] **1**, 406).

Semicarbazon des Äthyl-isopropyl-ketons $C_7H_{15}ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-isopropyl-keton und Semicarbazid-Hydrochlorid mit Natriumcarbonat in wäßr. Lösung (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 384). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 92,5°. Löslich in Alkohol und Wasser.

Semicarbazon des Methyl-isobutyl-ketons $C_7H_{15}ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisobutylketon und Semicarbazid-Hydrochlorid mit Kaliumcarbonat in wäßr. Lösung (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 483). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). F: 129—130° (SCH.; DILTHEY, *B.* **34**, 2123), 132—133° (geringe Zers.) (GRIGNARD, *C. r.* **134**, 851 Anm., *A. ch.* [7] **27**, 572), 135—136° (GUERBET, *C. r.* **149**, 131; *C.* **1909** II, 1537). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (GUE.).

Semicarbazon des Mesityloxyd-hydrobromids, Methyl-[β-brom-isobutyl]-keton-semicarbazon $C_7H_{14}ON_3Br$ = $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Mesityloxydhydrobromid (Bd. I, S. 692), Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in wäßr. Methylalkohol (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4716). — Nadeln (aus Kohlenstofftetrachlorid). F: 113° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkoholen, Essigester, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin. Zerfließt an feuchter Luft unter Abgabe von HBr. — Beim Erwärmen mit Semicarbazid entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff Mesityloxyd-semicarbazon.

Semicarbazon des Mesityloxyd-dibromids, Methyl-[α.β-dibrom-isobutyl]-keton-semicarbazon $C_7H_{13}ON_3Br_2$ = $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Mesityloxyddibromid (Bd. I, S. 692) mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in Alkohol (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4717). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 290—295°.

Semicarbazon des α-Methyl-α-äthyl-acetons, Methyl-sek.-butyl-keton-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-sek.-butylketon und Semicarbazid-Hydrochlorid mit Natriumacetat (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 981). — F: 95—96° (C.), 96° (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**, 371).

Semicarbazon des Diäthylacetaldehyds $C_7H_{15}ON_3$ = $(C_2H_5)_2CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 93—94°. Löslich in Alkohol und Benzol (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 306; S., *A. ch.* [8] **9**, 551).

Semicarbazon des Methyl-tert.-butyl-ketons, Pinakolinsemicarbazon $C_7H_{15}ON_3$ = $(CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Pinakolin, Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (CARLINFANTI, *G.* **27** II, 387). — Nadeln (aus Wasser). F: 157°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Äther.

Semicarbazon des Dimethyläthylacetaldehyds $C_7H_{15}ON_3$ = $(C_2H_5)(CH_3)_2C \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 153—155° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1326).

Semicarbazon des Önanthaldehyds, Önantholsemicarbazon $C_8H_{17}ON_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 106—107° (SEMMLER, *B.* **42**, 1162).

Semicarbazon des Methyl-n-amyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Blättchen (aus warmem Alkohol). F: 121—123°. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **131**, 801; *Bl.* [3] **25**, 422).

Semicarbazon des Di-n-propyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nädelchen (aus Benzol). F: 133°. Löslich in heißem Wasser (DILTHEY, *B.* **34**, 2123).

Semicarbazon des Propyl-isopropyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 117—118° (BLAISE, *C. r.* **132**, 479).

Semicarbazon des Äthyl-isobutyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 143°. Schwer löslich in kaltem Wasser (DILTHEY, *B.* **34**, 2123).

Semicarbazon des Isovaleryldinitroäthans, [α.α-Dinitro-äthyl]-isobutyl-keton-semicarbazon $C_8H_{15}O_5N_5$ = $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Isonitrosoäthyl-isobutyl-ketons und N_2O_4 in Äther (PONZIO, *G.* **34** I, 413). — Prismen (aus Chloroform). F: 148—149° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich löslich in heißem, wenig in kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Semicarbazon des Methyl-isoamyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 141—142° (DARZENS, *C. r.* **140**, 153).

Semicarbazon des Äthyl-sek.-butyl-ketons $C_8H_{17}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. F: 107° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 437, 492).

Semicarbazon des asymm. Diäthylacetons $C_8H_{17}ON_3 = (C_2H_5)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 98° (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127; F., T., *C. r.* **145**, 437 Anm.).

Semicarbazon des Äthyl-tert.-butyl-ketons $C_8H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_3C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (Zers.) (MARKOWNIKOW, *B.* **33**, 1907).

Semicarbazon des tert.-Butyl-acetons (?) $C_8H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Einw. von Semicarbazid-Hydrochlorid auf das aus β.β-Dimethyl-acrylsäuremethylester und CH_3MgI entstehende Keton (s. Bd. I, S. 702, No. 15) (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**, 372; COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 984). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 123—124°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

Semicarbazon des Diisopropylketons $C_8H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisopropylketon mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in konz. wäßr. Lösung (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 114). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 150—151° (Zers.).

Semicarbazon des Octanals $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verdünntem Methylalkohol). F: 101° (BLAISE, *C. r.* **138**, 699; *Bl.* [3] **31**, 492; SEMMLER, *B.* **42**, 1163).

Semicarbazon des Methyl-n-hexyl-ketons $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylhexylketon mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 755; *Bl.* [3] **29**, 675). — Blättchen (aus heißem Alkohol oder Alkohol-Petroläther). F: 121° (M., D.); schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 122—123° (korr.) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1157).

Semicarbazon des Äthyl-n-amyl-ketons $C_9H_{19}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Ligroin). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 117—117,5° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Äther (B., L., *Bl.* [3] **31**, 1158).

Semicarbazon des Propyl-butyl-ketons $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus siedendem Äther-Petroläther). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 100—101° (B., L., *C. r.* **140**, 1700; *Bl.* [3] **35**, 646).

Semicarbazon des Propyl-isobutyl-ketons $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 124° (korr., bei raschem Erhitzen) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1157).

Semicarbazon des Äthyl-isoamyl-ketons $C_9H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus siedendem Ligroin). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 132—133° (korr.) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1158).

Semicarbazon des Methyl-isohexyl-ketons $C_9H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 153—154° (DARZENS, *C. r.* **140**, 153).

Semicarbazon des 3-Methyl-heptanons-(5) (?) $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) (vgl. Bd. I, S. 707, Nr. 16). Prismen (aus Wasser). F: 102° (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **149**, 422; *Bl.* [4] **5**, 950).

Semicarbazon des Dipropylacetaldehyds $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 306; S., *A. ch.* [8] **9**, 552).

Semicarbazon des Äthylisobutylacetaldehyds $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt bei 97—98,5° (nach geringem Sintern) (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 557; *Bl.* [4] **1**, 407).

Semicarbazon des Pelargonaldehyds, Nonyliden-semicarbazid $C_{10}H_{21}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Pelargonaldehyd mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 351). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther oder Methylalkohol). F: 100° (B.; HARRIES, TÜRK, *B.* **40**, 2756; H., THIEME, *A.* **343**, 355).

Semicarbazon des Methyl-n-heptyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-heptyl-keton mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 827) oder Kalilauge (THOMS, *C.* **1901** I, 524). — Krystalle (aus Alkohol-Äther). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 116° (B., L.); F: 118—119° (TH.; SCHIMMEL & Co., *C.* **1903** I, 1086). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol (TH.).

Semicarbazon des Propyl-n-amyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 73—74° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1158).

Semicarbazon des Methyl-n-hexyl-acetaldehyds $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther). Sintert bei 76°, schmilzt bei 78—80° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 558; *Bl.* [4] **1**, 408).

Semicarbazon des 4-Methyl-octanons-(2) $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 75° (LEES, *Soc.* **81**, 1595).

Semicarbazon des 2.4-Dimethyl-heptanons-(6) $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle. F: 210°; fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (GUERBET, *C. r.* **149**, 131; *C.* **1909** II, 1537).

Semicarbazon des 2.6-Dimethyl-heptanals-(1) $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 60° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216).

Semicarbazon des Isopropyl-isoamyl-ketons $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 98—99° (BLAISE, *C. r.* **132**, 479).

Semicarbazon des Isovalerons, Diisobutylketon-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isovaleron mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumcarbonat in wäßr. Alkohol (DILTHEY, *B.* **34**, 2121). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser), F: 108—109° (D.). Blättchen (aus Petroläther), F: 115° (PONZIO, *G.* **35** II, 394). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther.

Semicarbazon eines acyclischen Ketons $C_9H_{18}O$ von unbekannter Konstitution (vgl. Bd. I, S. 711) $C_{10}H_{21}ON_3$. F: 106—107° (DILTHEY, *B.* **34**, 2121).

Semicarbazon des n-Caprinaldehyds, Decylidensemicarbazid $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 102° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1326).

Semicarbazon des Methyl-n-heptyl-acetaldehyds $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 77° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 559; *Bl.* [4] **1**, 408), 66—67° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216).

Semicarbazon des asymm. Methyl-n-hexyl-acetons $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 86—87° (DARZENS, *C. r.* **141**, 768).

Semicarbazon des Äthyl-n-hexyl-acetaldehyds $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyl-n-hexyl-acetaldehyd mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 362). — Krystallpulver (aus Methylalkohol). F: 53°.

Semicarbazon des Diisobutylacetaldehyds $C_{11}H_{23}ON_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 140°. Sehr wenig löslich in Petroläther (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 306).

Semicarbazon des Undecanals $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Undecanal mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in konz. wäßr. Lösung (BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1206). — Nadeln (aus heißem verdünnten Methylalkohol). F: 103°.

Semicarbazon des Methyl-n-nonyl-ketons $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton in Alkohol mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumhydroxyd in wäßr. Lösung (THOMS, *C.* **1901** I, 524). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 123—124°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther.

Semicarbazon des asymm. Methyl-n-heptyl-acetons $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 168—169° (DARZENS, *C. r.* **141**, 768).

Semicarbazon des 4-Methyl-decanons-(2) $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus siedendem Benzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 66° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **135**, 296; *Bl.* [3] **31**, 1158).

Semicarbazon des Laurinaldehyds $C_{13}H_{27}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 101,5—102,5° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1904** I, 1264).

Semicarbazon des Methyl-n-nonyl-acetaldehyds $C_{13}H_{27}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 84—85° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 559; *Bl.* [4] **1**, 409), 85° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216), 101—102° (DARZENS, D. R. P. 174239; *C.* **1906** II, 1297).

Semicarbazon des Tridecanals $C_{14}H_{29}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Tridecanal in Alkohol mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in verdünntem Alkohol (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1904). — Glimmerartige Platten (aus Alkohol). F: 106°. Unlöslich in kaltem Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol.

Semicarbazon des Methyl-n-undecyl-ketons $C_{14}H_{29}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 123° (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1130).

Semicarbazon des asymm. Methyl-n-nonyl-acetons $C_{14}H_{29}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 78—79° (DARZENS, *C. r.* **141**, 768).

Semicarbazon des Myristinaldehyds $C_{15}H_{31}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Myristinaldehyd in Alkohol mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in verdünntem Alkohol (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1900). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 106,5°. Unlöslich in kaltem Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in kaltem Chloroform.

Semicarbazon des Äthyl-n-undecyl-ketons $C_{15}H_{31}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 92° (BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1211).

Semicarbazon des Pentadecanals $C_{16}H_{33}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5°. Schwer löslich in den meisten kalten organischen Lösungsmitteln (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1896).

Semicarbazon des Palmitinaldehyds $C_{17}H_{35}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Platten (aus verdünntem Alkohol). F: 107°. Unlöslich in den meisten kalten Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1892).

Semicarbazon des Margarinaldehyds $C_{18}H_{37}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 107—108°. Unlöslich in Äther, Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (LE SUEUR, *Soc.* **85**, 833).

Semicarbazon des Methyl-vinyl-ketons $C_5H_9ON_3 = CH_2:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Über eine Verbindung $(C_5H_9ON_3)_x$, die vielleicht ein polymeres Methylvinylketon-Semicarbazon darstellt, vgl. bei Methylvinylketon, Bd. I, S. 728.

Semicarbazon des Methyl-allyl-ketons $C_6H_{11}ON_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 144—145° (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 42).

Semicarbazon des Methyl-propenyl-ketons $C_6H_{11}ON_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus verdünntem Methylalkohol). F: 144° (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 48).

Semicarbazon des α-Äthyl-acroleins $C_6H_{11}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192,5° (MAQUENNEscher Block) (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**. 562; *Bl.* [4] **1**, 411).

Semicarbazon des Äthyl-allyl-ketons $C_7H_{13}ON_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 106° (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 42).

Semicarbazon des Allylacetons $C_7H_{13}ON_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 100—102° (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **33**, 1472).

Semicarbazon des γ-Brom-allylacetons $C_7H_{12}ON_3Br = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 150° (GARDNER, PERKIN, *Soc.* **91**, 850).

Semicarbazon des Äthyl-propenyl-ketons $C_7H_{13}ON_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus verdünntem Methylalkohol). F: 157° (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 48).

Semicarbazon des α-Propyl-acroleins $C_7H_{13}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus siedendem Alkohol von 90 Volumprozenten). F: 182° (MAQUENNEscher Block) (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 563; *Bl.* [4] **1**, 411).

Semicarbazon des Isopropyliden-acetons (Bd. I, S. 736), **Mesityloxyd-semicarbazon** $C_7H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mesityloxyd, 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in neutraler oder alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *B.* **29**, 612; RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4503). — Blättchen. F: 156° (SCH.). 162—164° (Zers.) (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1339). Sehr leicht löslich in Alkohol (SCH.). — Geht bei der Destillation in eine isomere Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ (s. u.) über (SCH.). Zerfällt mit Säuren in Mesityloxyd und Semicarbazid (SCH.).

Verbindung $C_7H_{13}ON_3$. Zur Frage der Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**. 4505, 4506. *B.* Bei der Destillation von Mesityloxyd-semicarbazon (s. o.) (SCHOLTZ, *B.* **29**, 612). Durch Einw. einer wäßr. Lösung von Semicarbazid-Hydrochlorid auf Mesityloxyd und Neutralisation mit K_2CO_3 (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1339; R., KE.). Beim Kochen des Semicarbazid-semicarbazons des Mesityloxydes (s. Syst. No. 389) mit viel Wasser, neben Mesityloxyd und Hydrazodicarbonamid (s. S. 116) (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **36**, 4379; R., KE., *B.* **42**, 4505). Beim Stehen einer wäßr. Lösung des Hydrochlorids der Verbindung $(CH_3)_2C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 389) (R., KE., *B.* **42**, 4504). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol) (SCHO.). F: 129° (SCHO.), 130—131° (H., KAI.), 131° (R., KE.). Siedet bei 212—213° (nicht unzersetzt) (SCHO.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (R., KE.). — Wird von Säuren nicht verändert (SCHO.; R., KE.). Wird von Alkalien nur langsam zersetzt (R., KE.). Reduziert Goldchlorid schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung erst beim Erwärmen (R., KE.). Bei Einw. von salpetriger Säure entstehen Mesityloxyd und Carbamidsäureazid (R., KE.). — Pikrat $C_7H_{13}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Säulen (aus Äther). F: 136—137°. Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, sehr wenig in Äther (H., KAI., *B.* **32**, 1339).

Semicarbazon des Propyl-allyl-ketons $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 110° (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 42).

Semicarbazon des Propyl-propenyl-ketons $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Krystalle (aus verdünntem Methylalkohol). F: 147° (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 48).

Semicarbazon des 2-Methyl-hexen-(2)-ons-(4) $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 162° (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 572).

Semicarbazon des Tiglinsäure-äthyl-ketons (Bd. I, S. 740, No. 6) $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. F: 161—162° (Quecksilberbad) (BLAISE, HERMAN, *C. r.* **146**, 1327; *A. ch.* [8] **20**, 185, 193).

Semicarbazon des 3-Methylen-hexanons-(4) $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 570).

Semicarbazon des Isopropyl-isopropenyl-ketons $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3):CH_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 90,5° (BLAISE, HERMAN, *C. r.* **146**, 700; *A. ch.* [8] **17**, 387, 397).

Semicarbazon des α-Isobutyl-acroleins $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 184° (MAQUENNEscher Block) (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 566; *Bl.* [4] **1**, 413).

Semicarbazon des α-n-Amyl-acroleins $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot C(:CH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 154,5° (MAQUENNEscher Block) (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 569; *Bl.* [4] **1**, 415).

Semicarbazon des 2-Methyl-hepten-(2)-ons-(6), Semicarbazon des natürlich vorkommenden Methylheptenons $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 136—138° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2124), 131—132° (IPATJEW, *B.* **34**, 596). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in siedendem Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform (T., K.).

Semicarbazon des 3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-ons-(6) $C_9H_{16}ON_3Br = (CH_3)_2C:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 184° (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 92). — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol und zwei Basen von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_2$ (s. Bd. I, S. 743).

Semicarbazon des 2-Methyl-hepten-(3)-ons-(6) $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle. F: 115° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 2124).

Semicarbazon des 2-Methyl-hepten-(4)-ons-(6) $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle. F: 113° (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 562).

Semicarbazon des 2-Methyl-hepten-5-ons-(3) (?) (Bd. I, S. 743, No. 5) $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$ (?). Krystalle (aus Methylalkohol). F: 93° bis 95°. Leicht löslich in Äther, Äthylalkohol und Methylalkohol (WALLACH, H. MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 113).

Semicarbazon des 3-Methyl-hepten-(3)-ons-(5) $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 159° (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 567).

Semicarbazon des 3-Äthyl-hexen-(2)-ons-(4) $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 178° (Zers.) (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 571).

Semicarbazon des α-n-Hexyl-acroleins $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(:CH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 156° (MAQUENNEscher Block) (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 570; *Bl.* [4] **1**, 416).

Semicarbazon des Tanacetketons (Thujaketons) (vgl. Bd. I, S. 745) $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 143° (WALLACH, *B.* **30**, 425).

Semicarbazon des 2.4-Dimethyl-hepten-(2)-ons-(6) $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Amorphe Masse. F: 140° (A. SSOLONINA, Ж. **36**, 986; *C.* **1905** I, 145).

Semicarbazon des 2-Methyl-3-äthyl-hexen-(2)-ons-(4) $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C:C(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 117° (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 574).

Semicarbazon des d-Citronellals (vgl. Bd. I, S. 745) $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man fügt zur verdünnten alkoholischen Lösung von Citronellal eine über-

schüssige Lösung von Semicarbazid-Hydrochlorid in Natriumacetatlösung (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* **30**, 34, 37). Bei Einw. von Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat auf die wäßr. Lösung der normalen Citronellaldisulfitverbindung (s. Bd. I, S. 747, Z. 1 v. o.) (T., *B.* **31**, 3307). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 84° (T.), 81—82° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **40**, 2423; *R. A. L.* [5] **16** I, 842). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol; löslich in Ligroin; unlöslich in Wasser (T., SCH.).

Semicarbazon des Rhodinals (vgl. Bd. I, S. 747c) $C_{11}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 115°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Löst sich in kalter konz. Salzsäure ohne Veränderung (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 738).

Semicarbazon des Menthocitronellals (vgl. Bd. I, S. 747e) $C_{11}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (?). F: 89°. Optisch inaktiv (WALLACH, *A.* **296**, 132).

Semicarbazon des 2.6-Dimethyl-octen-(3)-als-(8) $C_{11}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **42**, 1512; *R. A. L.* [5] **18** I, 319. — Nädelchen (aus Petroläther). F: 88—89° (C., S., *B.* **40**, 2423; *R. A. L* [5] **16** I, 842).

Semicarbazon des α-n-Octyl-acroleins $C_{12}H_{23}ON_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:CH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147,5° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 571; *Bl.* [4] **1**, 416).

Semicarbazon des 2.6-Dimethyl-nonen-(1 oder 2)-ons-(8) $C_{12}H_{23}ON_3$ = $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 2817).

Semicarbazon des Ölsäurealdehyds (vgl. Bd. I, S. 749) $C_{19}H_{37}ON_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 87—89° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1907** I, 1413).

Semicarbazon des Hexin-(1)-ons-(5) $C_7H_{11}ON_3$ = $CH:C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt Hexin-(1)-on-(5) mit überschüssiger Lösung von Semicarbazid-Acetat (GARDNER, PERKIN, *Soc.* **91**, 852). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 135—136°.

Semicarbazon des Sorbinsäure-methyl-ketons $C_8H_{13}ON_3$ = $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 157—158° (MEERWEIN, *A.* **358**, 88).

Semicarbazon des 2.6-Dimethyl-octadien-(2.5)-als-(8) (vgl. Bd. I, S. 753) $C_{11}H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 145° (Griesheim-Elektron, D. R. P. 118351; *C.* **1901** I, 651).

Semicarbazone des Citrals (vgl. Bd. I, S. 753) $C_{11}H_{19}ON_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Vgl. über die Citralsemicarbazone: BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **121**, 1159; TIEMANN, *B.* **31**, 3330; **32**, 115; BOU., *Bl.* [3] **21**, 419; T., KERSCHBAUM, *B.* **33**, 881. Die Modifikation vom Schmelzpunkt 164° (Semicarbazon des Citrals a) entsteht direkt zu 60—70% der theoretischen Ausbeute, wenn 5 Tle. gewöhnliches Citral in 30 Tln. Eisessig gelöst und mit der Lösung von 4 Tln. Semicarbazid-Hydrochlorid in wenig Wasser versetzt werden. In der Mutterlauge befindet sich die zweite, in Blättchen vom Schmelzpunkt 171° krystallisierende Modifikation (Semicarbazon des Citrals b). Ein Gemenge der beiden Produkte schmilzt bei 135°. Aus den Semicarbazonen läßt sich das Citral durch Versetzen mit saurem Kaliumsulfat oder Schwefelsäure und Destillation im Dampfstrome regenerieren. Hierbei werden 70—80% des Citrals in Cymol verwandelt; aus dem Semicarbazon des Citrals b erhält man bei der Spaltung ein Gemenge von Citral a und Citral b.

Semicarbazon des Pseudojonons (vgl. Bd. I, S. 757) $C_{14}H_{23}ON_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Das aus Citral a dargestellte Pseudojonon gibt ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 142°. Das aus Citral b gewonnene Pseudojonon gibt ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 143—144°. Das Gemenge beider Semicarbazone hat den Schmelzpunkt 115—120°, ebenso wie das aus gewöhnlichem Pseudojonon entstehende Semicarbazongemisch (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 880). Die Semicarbazone werden in alkoholischer Lösung durch die äquivalente Menge Schwefelsäure schon in der Kälte aufgespalten (T., *B.* **31**, 843).

b) Semicarbazone von Polyoxoverbindungen.

Disemicarbazon des Glyoxals, Glyoxal-bis-semicarbazon $C_4H_8O_2N_6$ = $(-CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Kochen des Dichloracetaldehydsemicarbazons (s. S. 101) mit

Wasser (KLING, *C. r.* **148**, 570; *Bl.* [4] **5**, 414). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Dichloracetaldehydhydrat mit Semicarbazid (K.). — Rhomboedrische Prismen. Schmilzt nicht bis 270°; unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (HARRIES, TEMME, *B.* **40**, 171).

Semicarbazon des Methylglyoxal-diäthylacetals (vgl. Bd. I, S. 762), **[α.α-Diäthoxy-aceton]-semicarbazon** $C_8H_{17}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methylglyoxal-diäthylacetal in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Semicarbazid-Hydrochlorid und Soda in Wasser (WOHL, LANGE, *B.* **41**, 3618). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 132°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin und warmem Benzol, schwer in Petroläther.

Semicarbazon des Propanon-(2)-oxims-(1), Isonitrosoaceton-semicarbazon $C_4H_8O_2N_4$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Isonitrosoaceton, Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in Wasser (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4718). — Nadeln. Schmilzt bei 218° (unter Aufschäumen) (R., K.), 219—220° (MILLS, *Chem. N.* **88**, 228). Unlöslich in konz., löslich in verdünnter Natronlauge (M.). — Liefert mit NO_2 das Semicarbazon der Acetylmethylnitrolsäure $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NO_2$ (Syst. No. 279) (M.). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat (s. u.).

Acetylderivat $C_6H_{10}O_3N_4$. *B.* Aus Isonitrosoaceton-semicarbazon durch Essigsäureanhydrid (MILLS, *Chem. N.* **88**, 228; RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4718). — Krystalle. F: 186° (M.). Wird beim Kochen mit Sodalösung (R., K.) oder durch verdünnte Natronlauge (M.) unter Rückbildung des Isonitrosoaceton-semicarbazons verseift.

Semicarbazon des Methyläthers des Isonitrosoacetons (vgl. Bd. I, S. 764) $C_5H_{10}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des Isonitrosoacetons, Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (CHARRIER, *G.* **37** II, 147). — Blättchen (aus Wasser). F: 212—213°. Löslich in Alkohol; sehr schwer löslich in kaltem, schwer in warmem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Petroläther.

Disemicarbazon des α.β-Dioxo-propans (vgl. Bd. I, S. 762), **Methylglyoxal-bis-semicarbazon** $C_5H_{10}O_2N_6$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Methylglyoxal, Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in wäßr. Lösung (HARRIES, TÜRK, *B.* **38**, 1633). Aus 1 Mol.-Gew. Methylglyoxal-diäthylacetal, 2 Mol.-Gew. Semicarbazid-Hydrochlorid und Alkalidicarbonat (H., T.) oder Natriumacetat in wäßr.-alkoholischer Lösung (WOHL, LANGE, *B.* **41**, 3618). Aus Triazoaceton (s. Bd. I, S. 661), überschüssigem Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung bei längerer Einw. (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 83). Aus 1 Mol.-Gew. Isonitrosoaceton (s. Bd. I, S. 763) und 2 Mol.-Gew. Semicarbazid-Hydrochlorid in siedendem wäßr. Alkohol (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4719). — Nädelchen (aus Ameisensäure) (R., K.). Schmilzt um 257° (H., T.), bei 254—255° (unter Aufschäumen) (R., K.), unscharf bei 254° (korr.) bei langsamem Erhitzen (W., L.). Zersetzt sich bei hoher Temperatur (F., F.). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Mitteln (H., T.; F., F.). Löslich in Säuren (F., F.).

Disemicarbazon des α.γ-Dioxo-butans, Formylaceton-bis-semicarbazon (vgl. Bd. I, S. 767) $C_6H_{12}O_2N_6$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylenaceton-Natrium und Semicarbazid-Hydrochlorid in essigsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **329**, 131). — Krystalle (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich vor dem eigentlichen Schmelzen bei ca. 232°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazinsulfat und 3-Methyl-pyrazol (Syst. No. 3465).

Disemicarbazon des α.δ-Dioxo-butans, Succindialdehyd-bis-semicarbazon $C_6H_{12}O_2N_6$ = $(-CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Succindialdehyd in Wasser und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Kaliumacetat (HARRIES, KRÜTZFELD, *B.* **39**, 3671). — Sechsseitige Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser (aus heißem Wasser). Verliert sein Krystallwasser bei 100°. F: 188°. 1 g löst sich in 3—4 g siedendem Wasser; leicht löslich in Methylalkohol, löslich in Alkohol.

Semicarbazon des β.γ-Dioxo-butans, Diacetyl-monosemicarbazon $C_5H_9O_2N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ bezw. $CH_2:C(OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Diacetyl und 1 Mol.-Gew. freiem oder salzsaurem Semicarbazid in kalter wäßr. Lösung (DIELS, *B.* **35**, 347; vgl. BILTZ, *B.* **41**, 1881). — Blättchen (aus Wasser); spindelförmige Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 236° (korr.) (B.), 234—235° (korr.) (D.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (D.). — Verdünnte Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein; beim Erhitzen wird Diacetyl abgespalten, und die Lösung färbt sich tief fuchsinrot (D.). Beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Essigsäure entsteht Diacetyl und Diacetyl-bis-semicarbazon (s. u.) (D.). Die Verbindung hat den Charakter einer schwachen Säure und ist in verdünnter wäßr. Natronlauge mit gelber Farbe löslich (D.); beim Ansäuern scheidet sie sich unverändert aus (B.). Sie löst sich in Sodalösung nur beim Kochen und fällt beim Erkalten wieder aus (D.). — $NaC_5H_8O_2N_3$. *Darst.* Man löst

2,9 g Diacetyl-monosemicarbazon in einer warmen Lösung von 0,5 g Natrium in 15 g absolutem Alkohol und versetzt die Lösung portionsweise mit absolutem Äther (B.; vgl. D.).

Semicarbazon des β-Oxo-γ-oximino-butans, Diacetyl-oxim-semicarbazon $C_5H_{10}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl-monoxim und Semicarbazid-Hydrochlorid mit Kaliumacetat in Wasser (BILTZ, *B.* **41**, 1884). Aus Diacetylmonoxim und Semicarbazid (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 673). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt (unter Zersetzung) bei 245° (v. P., BA.), 259—260° (korr.) (BI.), gegen 303° (korr.) (MAQUENNEscher Block oder Quecksilberbad), beginnt beim langsamen Erhitzen bei 260° sich zu zersetzen (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1165). Ist im Vakuum unzersetzt flüchtig (v. P., BA.). In den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich (BI.; L.); ziemlich löslich in Nitrobenzol, Anilin, Amylalkohol und Eisessig (BI.); löslich in verdünnter Essigsäure (L.); etwas löslich in siedendem Wasser (BI.).

Acetylderivat $C_7H_{12}O_3N_4$. *B.* Beim Kochen von Diacetyl-oxim-semicarbazon mit Essigsäureanhydrid (BILTZ, *B.* **41**, 1885). — Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Eisessig; löslich in Alkohol und Anilin; schwer löslich in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

Semicarbazon des Diacetyl-monoximmethyläthers $C_6H_{12}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus der alkoholischen Lösung des Diacetyl-monoximmethyläthers (s. Bd. I, S. 772) mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser (CHARRIER, *G.* **37** II, 148). — Prismen (aus Alkohol). F: 237° (Zers.).

Disemicarbazon des β.γ-Dioxo-butans, Diacetyl-bis-semicarbazon $C_6H_{12}O_2N_6$ = $[-C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Diacetyl und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (POSNER, *B.* **34**, 3977). Aus Diacetyl-monosemicarbazon durch Kochen mit verdünnter Essigsäure (DIELS, *B.* **35**, 349). — Tafeln (aus Eisessig). F: 278° bis 279° (P.). Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser (P.).

Disemicarbazon des α.δ-Dioxo-pentans, Lävulinaldehyd-bis-semicarbazon $C_7H_{14}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blätter oder Prismen (aus heißem Methylalkohol). F: 178—180° (HARRIES, BOEGEMANN, *B.* **42**, 441).

Semicarbazon des Pentanon-(2)-oxims-(3), Methyl-[α-isonitroso-propyl]-keton-semicarbazon $C_6H_{12}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-α-isonitrosopropyl-keton, Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat oder Kaliumacetat in Wasser und Alkohol (PONZIO, *G.* **34** I, 411; RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4718). — Nadeln (P.) oder Täfelchen (R., K.) (aus Alkohol). F: 222° (Zers.) (P.), 228° (R., K.). Schwer löslich in Wasser (P.; R., K.). Schwer löslich in Essigsäure und in heißem Alkohol, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (P.).

Acetylderivat $C_8H_{14}O_3N_4$. *B.* Aus Methyl-[α-isonitroso-propyl]-keton-semicarbazon durch Essigsäureanhydrid (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4718). — Prismen. F: 207°.

3-Semicarbazon des Pentandions-(2.3), γ-Semicarbazon des β.γ-Dioxo-pentans $C_6H_{11}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 g Acetylpropionyl in 15 g Wasser unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1,1 g Semicarbazid-Hydrochlorid in 2,5 ccm Wasser (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3185). — Blättchen (aus heißem Eisessig oder siedender 50%iger Essigsäure). F: 209°. Leicht löslich in heißem Eisessig, siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. — Wird beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt. Löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe; aus der Lösung wird durch 33%ige Natronlauge ein Natriumsalz in gelben Nadeln ausgefällt; es ist in wenig Wasser sehr leicht löslich, wird aber durch mehr Wasser sofort hydrolytisch gespalten. — Liefert durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylpropionylmonoacetylhydrazon.

Semicarbazon des Pentanon-(3)-oxims-(2), Äthyl-[α-isonitroso-äthyl]-keton-semicarbazon $C_6H_{12}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus der alkoholischen Lösung des Äthyl-[α-isonitroso-äthyl]-ketons und der wäßr. Lösung von Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat (PONZIO, *G.* **34** I 410). — Prismen (aus Alkohol). F: 219° (Zers.). Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol, etwas in Eisessig und siedendem Wasser.

Disemicarbazon des Pentandions-(2.3), Acetylpropionyl-bis-semicarbazon $C_7H_{14}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylpropionyl, Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat (POSNER, *B.* **34**, 3978). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Semicarbazid-Hydrochlorid auf 1 Mol.-Gew. Methyl-[α-isonitroso-propyl-]keton in siedendem wäßr. Alkohol (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4719). — Nadeln (aus Eisessig oder Ameisensäure). F: 251—252° (P.), 250° (R., K.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (P.).

Disemicarbazon des α.ζ-Dioxo-hexans, Adipindialdehyd-bis-semicarbazon $C_8H_{16}O_2N_6 = (-CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Derbe kleine Prismen (aus Wasser). F: 206° (korr.). Leicht löslich in verdünntem Alkohol, Äther, Benzol (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **39**, 895).

Disemicarbazon des β.ε-Dioxo-hexans, Acetonylaceton-bis-semicarbazon $C_8H_{16}O_2N_6 = [-CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetonylaceton und 2 Mol.-Gew. Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (POSNER, *B.* **34**, 3985). — Feinkrystallinisches Pulver (aus viel heißem Wasser). F: 223—224°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Semicarbazon des 2-Methyl-hexanon-(4)-oxims-(5) $C_8H_{16}O_2N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Isonitroso-äthyl]-isobutyl-keton, Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat (PONZIO, *G.* **34** I, 411). — Prismen (aus Alkohol). F: 203° (Zers.). Etwas löslich in siedendem Wasser und Essigsäure, sonst sehr wenig löslich.

Disemicarbazon des α.ϑ-Dioxo-octans, Korksäuredialdehyd-bis-semicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_6 = (-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Korksäuredialdehyd und Semicarbazid-Hydrochlorid in Wasser (BAEYER, *B.* **30**, 1964). — Kugelige Aggregate (aus Wasser). F: 183—185° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Disemicarbazon des β.η-Dioxo-octans $C_{10}H_{20}O_2N_6 = [-CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3]_2$. Krystallpulver (aus Eisessig). F: 260° (Zers.) (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **5**, 684), 223° (HOFER, *B.* **33**, 656). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (H.).

Disemicarbazon des 3-Methyl-octanon-(7)-als-(1) $C_{11}H_{22}O_2N_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methylalkohol und Wasser). F: 244—245° (HARRIES, SCHAUWECKER, *B.* **34**, 2989).

Disemicarbazon des Decandions-(2.9) $C_{12}H_{24}O_2N_6 = [-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3]_2$. Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich teilweise bei 260° ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heißer, schwer in kalter Essigsäure (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **5**, 691).

Disemicarbazon des Decandions-(3.8), [α.δ-Dipropionyl-butan]-bis-semicarbazon $C_{12}H_{24}O_2N_6 = [-CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 232° (Quecksilberbad) (Zers.). Leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Eisessig; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **5**, 685).

Disemicarbazon des 2-Methyl-3-äthylal-heptanons-(6) $C_{12}H_{24}O_2N_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 183° (SEMMLER, *B.* **40**, 2960).

Disemicarbazon des Undecandions-(2.10) $C_{13}H_{26}O_2N_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_7\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Essigsäure). F: 203° (Zers.) (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **5**, 692), 184° (v. BRAUN, *B.* **40**, 3946). Sehr wenig löslich in Alkohol (v. B.).

Disemicarbazon des Undecandions-(3.9) $C_{13}H_{26}O_2N_6 = C_2H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176° (Quecksilberbad) (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **5**, 688).

Semicarbazon des 4-Methyl-decanon-(2)-oxims-(3) $C_{12}H_{24}O_2N_4 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus siedendem Petroläther oder Äther). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 178° (korr.) (Quecksilberbad) (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1169).

Mono-semicarbazon des Pentandion-(2.4)-oxims-(3), Isonitrosoacetylaceton-monosemicarbazon $C_6H_{10}O_3N_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus Isonitrosoacetylaceton, Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung neben 4-Nitroso-3.5-dimethyl-1-carbaminyl-pyrazol (Syst. No. 3467) (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 671, 672). — Schmutziggelbe lanzettartige Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 192,5°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, sonst unlöslich. Gibt mit Alkalien gelbe Salze.

Symm. Disemicarbazon des Pentantrions, symm. Triketopentan-bis-semicarbazon $C_7H_{12}O_3N_6 = CO[\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Triketopentan in wäßr. Lösung und Semicarbazidhydrochlorid in Natriumacetatlösung (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3313). — F: 221°. Löslich in Eisessig, sonst sehr wenig löslich. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Semicarbazon der Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ aus Pentantrion s. bei Pentantrion, Bd. I, S. 807.

c) Semicarbazone von Oxyoxoverbindungen.

Semicarbazon des β-Äthoxy-α-oxo-äthans, Äthoxyacetaldehyd-semicarbazon $C_5H_{11}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man verseift Äthoxyacetal $C_2H_5\cdot O\cdot$

$CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ mit verdünnter Schwefelsäure, führt den entstandenen Äthoxyacetaldehyd durch Ammoniak in Äthoxyacetaldehyd-Ammoniak über und behandelt dieses mit Semicarbazid-Hydrochlorid in Wasser (LEUCHS, GEIGER, *B.* **39**, 2649). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 85—86°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, kaum in Petroläther.

Semicarbazon des α-Acetoxy-propionaldehyds (vgl. Bd. II, S. 155) $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Acetoxy-propionaldehyd, Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumcarbonat in Wasser (NEF, *A.* **335**, 267). — Wasserhelle Nadeln (aus Wasser). *F*: 163°.

Semicarbazon des β-Oxy-propionaldehyds, Hydracrylaldehyd-semicarbazon $C_4H_9O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Hydracrylaldehyd und Semicarbazid in Wasser (NEF, *A.* **335**, 220). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Benzol.

Semicarbazon des Oxyacetons (vgl. Bd. I, S. 821), **Acetol-semicarbazon** $C_4H_9O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Stark lichtbrechende Nadeln (aus Wasser) (NEF, *A.* **335**, 213); Blättchen (aus Alkohol) (HARRIES, PAPPOS, *B.* **34**, 2980). F: 196° (H., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform (N.).

Semicarbazon des α-Äthoxy-β-oxo-propans, Äthoxyaceton-semicarbazon $C_6H_{13}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxyaceton und Semicarbazid-Hydrochlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat (NEF, *A.* **335**, 240) oder Natriumacetat (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 517; *Bl.* [4] **1**, 387). — Prismatische Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 96° (MAQUENNEscher Block) (S.), 92° (N.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und konz. Natriumacetatlösung (S.).

Semicarbazon des Acetoxy-acetons (vgl. Bd. II, S. 155) $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetolacetat und Semicarbazid in essigsaurer (LOCQUIN, *C. r.* **138**, 1275) oder wäßr. (NEF, *A.* **335**, 262) Lösung. — Nadeln (aus Methylalkohol oder 12 Tln. heißem Wasser). F: 145° (N.), 149—150° (korr.) (L.). Ziemlich löslich in Wasser (L.).

Semicarbazon des Propionyloxy-acetons $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. An der Luft matt werdende Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 117° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *A. ch.* [8] **19**, 200).

Semicarbazon des Butyryloxy-acetons $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetolbutyrat und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (LOCQUIN, *C. r.* **138**, 1275). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83° (korr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Semicarbazon des Capronyloxy-acetons $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 91° (korr.) (LOCQUIN, *C. r.* **138**, 1275).

Semicarbazon des Caprinyloxy-acetons $C_{14}H_{27}O_3N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Caprinsäureacetolester und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (LOCQUIN, *C. r.* **138**, 1275). F: 104—105° (korr.). Löslich in siedendem Benzol.

Semicarbazon des Myristyloxy-acetons $C_{18}H_{35}O_3N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Blättchen (aus siedendem Methylalkohol). F: 111—112° (korr.) (LOCQUIN, *C. r.* **138**, 1275).

Disemicarbazon des α-Methyl-adipinsäure-diacetolesters $C_{15}H_{26}O_6N_6 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. F: 157° bis 160° (Zers.) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 139; *Bl.* [4] **3**, 451).

Disemicarbazon des α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure-diacetolesters $C_{18}H_{32}O_6N_6 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH[\cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. F: 162° (Zers.) (B., L., *C. r.* **146**, 139; *Bl.* [4] **3**, 448).

Semicarbazon des α-Oxy-β-oxo-butans, Propionylcarbinol-semicarbazon $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 135—136° (MAQUENNEscher Block), 150—151° (Quecksilberbad). Schwer löslich in Wasser (KLING, *C. r.* **140**, 1346; *A. ch.* [8] **5**, 543; *Bl.* [3] **35**, 210).

Die isomere Verbindung $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(\cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O$ (Ring zwischen C und O) s. Syst. No. 2652.

Semicarbazon des α-Äthoxy-β-oxo-butans $C_7H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 87° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 518; *Bl.* [4] **1**, 388).

Semicarbazon des α-Formyloxy-β-oxo-butans, Semicarbazon des Propionylcarbinformiats $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$. *B.* Aus Pro-

pionylcarbinformiat und einer kalten wäßr. Lösung von Semicarbazid (KLING, *C. r.* **140**, 1347; *A. ch.* [8] **5**, 541). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 115°. — Wird durch siedendes Wasser verseift.

Semicarbazon des γ-Oxy-β-oxo-butans, Acetoin-semicarbazon $C_5H_{11}O_2N_3$ = CH_3·CH(OH)·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_3. *B.* Aus Acetoin und Semicarbazid in wäßr. Lösung (KLING, *C. r.* **140**, 1457; *A. ch.* [8] **5**, 552; *Bl.* [3] **35**, 215). Aus Acetoin, Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in Wasser (BILTZ, *B.* **41**, 1885). — Krystalle (aus Wasser). F: 194—195° (korr.) (BI.), 184—185° (MAQUENNEscher Block) (K.), 199—200° (Quecksilberbad) (K.), bei raschem Erhitzen 206° (korr.) (Quecksilberbad), beginnt beim langsamen Erhitzen bei 187° sich zu zersetzen (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 634). Schwer löslich in Wasser (K.). — Spaltet beim Erhitzen auf 200° Wasser ab (BI.).

Semicarbazon des γ-Acetoxy-β-oxo-butans, Acetoinacetat-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3$ = CH_3·CH(O·CO·CH_3)·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_3. *B.* Entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man 1 g Acetoinacetat (Bd. II, S. 155) mit einer Lösung von 2 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 1,3 g Kaliumcarbonat in 5 ccm Wasser versetzt (HIGLEY, *Am.* **37**, 321). — Nadeln (aus Wasser) (H.) oder Blättchen (aus Benzol + Alkohol) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 635). F: 162° (H.), 163° (Quecksilberbad) (B., L.).

Semicarbazon des α-Äthoxy-β-oxo-pentans $C_8H_{17}O_2N_3$ = CH_3·CH_2·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_2·O·C_2H_5. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 87° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 519; *Bl.* [4] **1**, 388).

Semicarbazon des γ-Oxy-β-oxo-γ-methyl-butans $C_6H_{13}O_2N_3$ = $(CH_3)_2$C(OH)·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_3. Prismen. F: 164—165°. Leicht löslich in Wasser (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **35**, 3725).

Semicarbazon des ε-Oxy-β-oxo-hexans $C_7H_{15}O_2N_3$ = CH_3·CH(OH)·CH_2·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_3. Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). F: 149—150°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol; fast unlöslich in Äther und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral (LIPP, SCHELLER, *B.* **42**, 1965).

Semicarbazon des δ-Oxy-γ-oxo-hexans, Propioin-semicarbazon $C_7H_{15}O_2N_3$ = C_2H_5·CH(OH)·C(:N·NH·CO·NH_2)·C_2H_5. Krystalle (aus Methylalkohol). Erweicht bei 130°, schmilzt bei 137° (Quecksilberbad). Ziemlich löslich in Wasser (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 638).

Semicarbazon des α-Äthoxy-β-oxo-δ-methyl-pentans, Äthoxymethyl-isobutyl-keton-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3$ = $(CH_3)_2$CH·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_2·O·C_2H_5. Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 119° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 520; *Bl.* [4] **1**, 389).

Semicarbazon des δ-Oxy-β-oxo-γ-methyl-pentans $C_7H_{15}O_2N_3$ = CH_3·CH(OH)·CH(CH_3)·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_3. F: 172,5—173° (SALKIND, Ж. **37**, 485; *C.* **1905** II, 752).

Semicarbazon des α-Äthoxy-β-oxo-ε-methyl-hexans, Äthoxymethyl-isoamyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}O_2N_3$ = $(CH_3)_2$CH·CH_2·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_2·O·C_2H_5. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 89° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 521; *Bl.* [4] **1**, 389).

Semicarbazon des α-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-pentans $C_8H_{17}O_2N_3$ = CH_3·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·C$(CH_3)_2$·CH_2·OH. Krystalle (aus Wasser). F: 122° (MAQUENNEscher Block) (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 377).

Semicarbazon des δ-Oxy-β-oxo-γ.γ-dimethyl-pentans $C_8H_{17}O_2N_3$ = CH_3·CH(OH)·C$(CH_3)_2$·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_3. Sternförmige Krystallaggregate. F: 127° (SALKIND, Ж. **37**, 489; *C.* **1905** II, 752).

Semicarbazon des ε-Oxy-δ-oxo-octans, Butyroin-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3$ = CH_3·CH_2·CH_2·CH(OH)·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_2·CH_2·CH_3. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 147° (korr.) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1699; *Bl.* [3] **35**, 639). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln.

Semicarbazon des η-Oxy-ζ-oxo-dodecans, Capronoin-semicarbazon $C_{13}H_{27}O_2N_3$ = CH_3·$[CH_2]_4$·CH(OH)·C(:N·NH·CO·NH_2)·$[CH_2]_4$·CH_3. Krystalle. F: 92° (Quecksilberbad). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1699; *Bl.* [3] **35**, 641).

Semicarbazon der rechtsdrehenden (gewöhnlichen) Arabinose (vgl. Bd. I, S. 860), **l-Arabinose-semicarbazon** $C_6H_{13}O_5N_3$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_3$·CH:N·NH·CO·NH_2. *B.* Man löst äquimolekulare Mengen l-Arabinose und Semicarbazid, jedes für sich, in 95%igem Alkohol, vereinigt die heißen Lösungen, erhitzt 1 Stunde lang am Rückflußkühler und dampft ein (HERZFELD, *C.* **1897** II, 894). Man versetzt eine konz. wäßr. Lösung der l-Arabinose

mit einem kleinen Überschuß (etwa $^1/_4$) von Semicarbazid in Alkohol und läßt einige Tage stehen (MAQUENNE, GOODWIN, *Bl.* [3] **31**, 1075). — Krystalle. Schmilzt (unter Zersetzung) bei 163—164° (H.), um 190° (MAQUENNEscher Block) (M., G.). Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform; in starkem Äthylalkohol und Methylalkohol bei anhaltendem Sieden löslich (H.); löslich in etwa 6,5 Tln. Wasser von 20° (M., G.). $[\alpha]_D$ in 4%iger wäßr. Lösung: +25° sofort, +23,8° nach 24 Stunden (M., G.).

Semicarbazon der rechtsdrehenden Xylose (vgl. Bd. I, S. 865), **l-Xylose-semicarbazon** $C_6H_{13}O_5N_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine konz. wäßr. Lösung von Xylose mit etwas überschüssigem Semicarbazid in Alkohol und läßt einige Tage stehen (MAQUENNE, GOODWIN, *Bl.* [3] **31**, 1077). — Krystalle. F: ca. 202° bis 204° (Zers.) (MAQUENNEscher Block). 100 ccm einer gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 21° 21,5 g. $[\alpha]_D$ in 4%iger wäßr. Lösung: —38,8° nach einigen Minuten, —24,4° nach 48 Stunden.

Semicarbazon der Rhamnose $C_7H_{15}O_5N_3$ = $CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Rhamnose in konz. wäßr. Lösung und Semicarbazid in Alkohol (MAQUENNE, GOODWIN, *Bl.* [3] **31**, 1077). Aus Rhamnose, Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat in konz. wäßr. Lösung (KAHL, *C.* **1904** II, 1494). — Prismen (aus 85%igem Alkohol) vom Zersetzungspunkt 169—170° (K.); Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser); F: 183° (MAQUENNEscher Block) (M., G.). Verliert das Wasser noch nicht bei 120° (M., G.). 100 ccm einer gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 21° 4,47 g (M., G.); sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (K.). $[\alpha]_D$ in 4%iger wäßr. Lösung: +75° sofort, +50° nach 120 Stunden (M., G.).

Semicarbazon der rechtsdrehenden Glykose, d-Glykose-semicarbazon $C_7H_{15}O_6N_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus absolutem Methylalkohol). F: 175° (Zers.) (BREUER, *B.* **31**, 2199 Anm.); Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser); wird bei 120° wasserfrei; F: 197—198° (Zers.) (MAQUENNEscher Block) (MAQUENNE, GOODWIN, *Bl.* [3] **31**, 1077). 100 ccm einer gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 21° 2 g, bei 25° 2,35 g der wasserfreien Verbindung (M., G.). $[\alpha]_D$ in 2,5%iger wäßr. Lösung: —17° nach einigen Minuten, —9° nach 3 Tagen (M., G.).

Semicarbazon der d-Mannose $C_7H_{15}O_6N_3$=$HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Stark hygroskopische Prismen (aus 85%igem Alkohol) (KAHL, *C.* **1904** II, 1494); Krystalle mit $^1/_2H_2O$ aus Wasser (MAQUENNE, GOODWIN, *Bl.* [3] **31**, 1077). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 117° (MAQUENNEscher Block) (M., G.). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in absolutem Alkohol (K.); 100 ccm einer gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20,5° 7 g (M., G.). $[\alpha]_D$ in 4%iger wäßr. Lösung: —53° sofort, —43° nach 24 Stunden (M., G.).

Semicarbazon der d-Galaktose $C_7H_{15}O_6N_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Flache Prismen (aus 90%igem Alkohol) vom Zersetzungspunkt 186—189° (KAHL, *C.* **1904** II, 1494); F: 200—202° (MAQUENNEscher Block) (MAQUENNE, GOODWIN, *Bl.* [3] **31**, 1078). 100 ccm einer gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20,5° 8,9 g (M., G.); schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (K.). $[\alpha]_D$ in 4%iger wäßr. Lösung: +3,1° sofort, +16,9° nach 48 Stunden (M., G.).

d) *Semicarbazidderivate von Carbonsäuren.*

Oxim des Formylsemicarbazids, Oximinomethyl-semicarbazid, Formaldoxim-hydrazo-ameisensäureamid $C_2H_6O_2N_4$ = $HO\cdot N:CH\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Formamidoxim und salzsaurem Semicarbazid in Wasser bei 60° (WIELAND, HESS, *B.* **42**, 4189). — Nadeln (aus kalter verdünnter Salzsäure durch Natriumacetat). Zersetzt sich bei 154° unter Gelbfärbung. Löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe, die beim Stehen der Flüssigkeit durch Oxydation dunkelrot wird. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Oxydation mit Bromdampf die Verbindung $HO\cdot N:CH\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ (S. 122). Mit Ferrichlorid entsteht eine dunkelblaue Färbung, die rasch nach Grün umschlägt.

Diformylsemicarbazid $C_3H_5O_3N_3$ = $(OHC)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $OHC\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei 4-stündigem Kochen von Acetonsemicarbazon mit Ameisensäure (D: 1,23) (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 379). — Schief abgeschnittene Prismen (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit FEHLINGscher Lösung einen flockigen blaugrünen Niederschlag. Geht bei längerem Kochen mit Ameisensäure (D: 1,23) in 3-Oxy-1.2.4-triazol $HN\langle{NH\cdot CO \atop CH:N}$ (Syst. No. 3872) über.

Acetylsemicarbazid $C_3H_7O_2N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von fein gepulvertem Semicarbazid mit Essigsäureanhydrid (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 381).

Krystallwarzen. F: 165°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird schon durch Kochen mit Wasser verseift.

Trichloracetylsemicarbazid $C_3H_4O_2N_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Semicarbazid und Trichloracetylchlorid in Essigester (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, *B.* **40**, 1739). — Säulen (aus Alkohol + Chloroform). F: 175°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Wasser und Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform.

Isobutyrylsemicarbazid $C_5H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Semicarbazid und Isobuttersäureanhydrid (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 378, 381). — Kleine harte Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 163°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Oxamidsäure-[carbaminyl-hydrazid], Semioxamazidcarbonsäureamid $C_3H_6O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Semioxamazid und Kaliumcyanat (KERP, UNGER, *B.* **30**, 588). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). F: 215° (Zers.). — Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 155° unter Abspaltung von Ammoniak.

Oxamidsäure-nitril-[carbaminyl-hydrazon], Cyanessigsäureamid-semicarbazon, Dicyansemicarbazid $C_3H_5ON_5 = NC \cdot C(NH_2){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $NC \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man versetzt die stark gekühlte Lösung von 50 g salzsaurem Semicarbazid in 250 ccm Wasser mit 26 g Kaliumhydroxyd und leitet unter Schütteln und Kühlen Cyangas ein, wobei man die Reaktion der Lösung stets schwach alkalisch hält (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 162). — Nadeln (aus heißem Wasser). Verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Löslich in Mineralsäuren. Alkalien lösen mit gelber Farbe unter teilweiser Zersetzung. — Reduziert alkalische Silberlösung. Mit Hydroxylamin entsteht Oxamidsäure-amidoxim-[carbaminyl-hydrazon] (s. u.).

Oxamidsäure-amidoxim-[carbaminyl-hydrazon] $C_3H_8O_2N_6 = HO \cdot N{:}C(NH_2) \cdot C(NH_2){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $HO \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen der Lösung von 1 Tl. Dicyansemicarbazid in 30 Tln. Wasser mit 1 Mol. Hydroxylaminlösung (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 164). — Nädelchen (aus heißem Wasser). — Verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entstehen die Verbindungen $C_3H_5O_2N_5$ und $C_6H_{14}O_7N_8$ (s. u.). Eine verdünnte Lösung wird durch Ferrichlorid dunkel-rötlichbraun gefärbt.

Verbindung $C_3H_5O_2N_5$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_6H_{14}O_7N_8$ bei 2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Oxamidsäure-amidoxim-[carbaminyl-hydrazon] mit 10 Tln. Wasser auf 160°; aus der Lösung wird durch Essigsäure nur die Verbindung $C_3H_5O_2N_5$ gefällt (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 165). — Unschmelzbare Krystalle (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion, unlöslich in Essigsäure und anderen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° unter Abspaltung von Hydrazin. Eisenchloridlösung wird rotbraun gefärbt, ammoniakalische Silberlösung bei längerem Erwärmen reduziert. — Silbersalz. Weiß, sehr schwer löslich in Ammoniak.

Verbindung $C_6H_{14}O_7N_8$. *B.* Siehe die vorstehende Verbindung $C_3H_5O_2N_5$. Man engt das essigsaure Filtrat von der Verbindung $C_3H_5O_2N_5$ ein und fällt durch viel absoluten Alkohol (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 166). — Seideglänzende unschmelzbare Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Reduziert Silberlösung stark. Spaltet mit kohlensauren Alkalien oder Mineralsäuren bei 140—150° Kohlendioxyd und Hydrazin ab.

Oxamid-bis-[carbaminyl-hydrazon], Dicyan-disemicarbazid, Cyansemicarbazid $C_4H_{10}O_2N_8 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(NH_2) \cdot C(NH_2){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht, wenn man eine kalte Lösung von 16 g Cyan in ca. 300 g Alkohol mit einer Lösung von 30 g Aminoguanidinnitrat in 60 g Wasser und der zum Freimachen des Aminoguanidins nötigen Menge alkoholischer Kalilauge versetzt und die vom Salpeter abfiltrierte Lösung mit verdünnter Salpetersäure ansäuert (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 161). — $C_4H_{10}O_2N_8 + 2HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 223° (Zers.).

Kohlensäure-amid-[carbaminyl-hydrazid], Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diamid, Hydrazo-formamid, Hydrazo-dicarbonamid $C_2H_6O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer erkalteten Lösung von 130 g Hydrazinsulfat und 136 g krystallisiertem Natriumacetat in 1300 ccm Wasser mit 180 g Kaliumcyanat; man erhält die Lösung durch Essigsäure schwach sauer, setzt nach 2 Stunden noch 25—30 g Kaliumcyanat hinzu und läßt über Nacht stehen (THIELE, *A.* **270**, 45; **271**, 128). Durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Harnstoff mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 130° (CURTIUS, *B.* **26**, 405; CUR., HEIDENREICH, *B.* **27**, 57; *J. pr.* [2] **52**, 468). Durch Erhitzen von 1 Tl. Harnstoff mit 2 Tln. Hydrazinsulfat auf 150—160°

(PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 500). Aus 20 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser mit 33 g Bromcyan (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 445). Beim Erhitzen von Semicarbazid (CUR., HEL., *B.* **27**, 57); ebenso zerfällt Semicarbazid beim Aufbewahren langsam in Hydrazodicarbonamid und N_2H_4 (bezw. Ammoniak und Stickstoff) (CUR., HEL., *J. pr.* [2] **52**, 466). Auch Semicarbazone zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Hydrazodicarbonamid, z. B. Methyläthylketon-semicarbazon (SCHOLTZ, *B.* **29**, 611), Acetophenon-semicarbazon (BORSCHE, *B.* **34**, 4301). Hydrazodicarbonamid entsteht ferner beim Erhitzen der Verbindung $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C:C\cdot CO\cdot C_6H_5$ mit Semicarbazid (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **25**, 307). Aus Azodicarbonamid $H_2N\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ beim Kochen mit Schwefelwasserstoff-Wasser, mit konz. Salzsäure oder mit Sodalösung (TH., *A.* **270**, 44; **271**, 129). Bei der Einw. von wäßr. Kalilauge auf Dioxyguanidin-Hydrobromid, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* **38**, 1455). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). F: 244—245° (Zers.) (TH.), 245—246° (CUR., HEL., *J. pr.* [2] **52**, 469), 248° (PE., R.), gegen 250° (Zers.) (PE., CUN.), 257° (Zers., bei raschem Erhitzen) (AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4215). Sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (TH.). 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 15,5° 0,0238 Tle. (PE., CUN.). — Unzersetzt löslich in warmer konz. Kalilauge (TH.). Beim Erhitzen erfolgt Abspaltung von Ammoniak unter Bildung von Urazol $HN<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3888); die Reaktion beginnt langsam bei 180° und wird bei 200° lebhafter (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 41). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (TH.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Azodicarbonamid (S. 123) (TH.). Mit salpetriger Säure entsteht Carbamidsäureazid (S. 129) (TH., ST.). Gibt beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat N-Amino-urazol $HN<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot N\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3888) (PURGOTTI, *R. A. L.* [5] **6** I, 415). Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 220° werden Diphenylharnstoff und N-Phenyl-urazol $HN<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3888) gebildet; freies Anilin liefert bei 200° im geschlossenen Rohr fast nur Diphenylharnstoff (TH., ST., *A.* **283**, 45). Liefert bei Einw. von alkalischem Natriumhypochlorit unter Umlagerung Stickstoffwasserstoffsäure N_3H neben anderen Produkten (DARAPSKY, *B.* **40**, 3037; *J. pr.* [2] **76**, 462).

Sonstige Hydrazinderivate der Kohlensäure (Aminoguanidin usw.).

Kohlensäure-amidin-hydrazid, Hydrazinmonocarbonsäure-amidin, Guanylhydrazin, Aminoguanidin $CH_6N_4 = H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man gießt unter ständiger Eiskühlung 124 g Eisessig (verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser) in einen Brei aus 208 g Nitroguanidin, 700 g Zinkstaub und Eiswasser, läßt das Gemisch freiwillig 40° annehmen, hält die Temperatur bei 40—45°, bis eine Probe mit Ferrosulfat und Natronlauge keine Rotfärbung mehr zeigt, filtriert, dampft die Filtrate und Waschwässer, indem man sie schwach essigsauer hält, auf etwa $^1/_2$ Liter ein und fällt nach dem Erkalten das Aminoguanidin durch Zusatz einer konz. Lösung von Alkalidicarbonat, die mit etwas Salmiak versetzt ist, als Dicarbonat aus (THIELE, *A.* **270**, 23; **302**, 332; Badische Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59241; *Frdl.* **3**, 16). Aus Nitroguanidin durch elektrolytische Reduktion an Zinnkathoden (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 167637; *C.* **1906** I, 1066). Das Hydrochlorid entsteht bei 24-stündigem Kochen von 9 g Cyanamid mit 12 g salzsaurem Hydrazin und 250 ccm Alkohol (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 453). — Die freie Base wird durch Fällen des Sulfats mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd und Eindampfen im Vakuum erhalten (TH., *A.* **270**, 27).

Krystallinisch. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch und färbt sich an der Luft rötlich; beim Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Ammoniakentwicklung. Aminoguanidin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid in Ammoniak, Kohlendioxyd und Hydrazin (TH., *A.* **270**, 27, 31). Bei der Oxydation des Nitrats durch Kaliumpermanganat entsteht das Nitrat des Azodicarbonamidins $HN:C(NH_2)\cdot N:N\cdot C(NH_2):NH$ (S. 123) (TH., *A.* **270**, 39). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salpetersäure entsteht Carbamidimidazid (Syst. No. 210) (HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 339), während mit $NaNO_2$ und Essigsäure eine gelbe amorphe Verbindung $C_2H_8ON_{10}$ gebildet wird (THIELE, *A.* **270**, 48). Mit Aldehyden und Ketonen kondensiert sich Aminoguanidin zu Hydrazonen $RR'C:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Guanylhydrazonen), die sich zum Teil leicht weiter verändern (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 275; TH., BIHAN, *A.* **302**, 299). Aliphatische $\alpha.\beta$-Diketone liefern leicht Dihydrazone, während die Kondensation mit aromatischen o-Diketonen schwieriger und dann unter direkter Bildung von Aminotriazinen erfolgt; mit Benzil entsteht z. B. Diphenylaminotriazin $\begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot C:N\cdot N\\ C_6H_5\cdot C:N\cdot C\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3881) (TH., BIHAN, *A.* **302**, 301). Mit Chinonen

entstehen Mono- und Dihydrazone; auch Nitroso-β-naphthol liefert ein Hydrazon (TH., BARLOW, *A.* **302**, 312). Aminoguanidin absorbiert als freie Base (nicht in Form von Salzen) Dicyan unter Bildung von Dicyandisemicarbazid (S. 116) (TH., SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 161). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Harnstoff entsteht 3-Imino-triazolidon-(5) $\begin{matrix} HN\cdot C:NH \\ | \quad >NH \\ HN\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 488). — Aminoguanidin ist in Form seiner Salze, z. B. des Hydrochlorides, ein typisches Muskelgift (KOBERT, *A.* **270**, 25).

$CH_6N_4 + HCl$. Große Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 163°. Äußerst löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (TH., *A.* **270**, 24). — $2CH_6N_4 + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. F: 207—208° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser (TH., *A.* **270**, 26). — $CH_6N_4 + H_2SO_4$. Große Tafeln. F: 161° (TH., *A.* **270**, 27). — $CH_6N_4 + HNO_3$. Blätter (aus Wasser) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. 100 Tle. Wasser lösen bei 15,9° 12,01 Tle. (TH., *A.* **270**, 25). — $CH_6N_4 + H_2CO_3$. *B.* Aus nicht zu verdünnten Aminoguanidinsalz-Lösungen und Kalium- oder Natriumdicarbonat (TH., *A.* **302**, 332). Krystallinisch. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 172° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem, unter teilweiser Zersetzung etwas löslich in heißem Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523.

$2CH_6N_4 + Cu(NO_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol. Aminoguanidinnitrat, 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$ und Natriumacetat (TH., *A.* **270**, 27). Violette mikroskopische Täfelchen oder Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser mit violetter Farbe, wird durch siedendes Wasser unter Gasentwicklung und Abscheidung von Kupfer zersetzt. Löst sich in Ammoniak unter Gasentwicklung und Fällung von Kupferoxydul, in HNO_3 unter Bildung von Aminoguanidinnitrat und Kupfernitrat. — $2CH_6N_4 + CuSO_4$. Violetter krystallinischer Niederschlag (TH., *A.* **270**, 29). — $CH_6N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 145—146° (Zers.) (TH., *A.* **270**, 25).

Aminoguanidinderivat (Guanylhydrazon) des Acetaldehyds, Acetaldehyd-guanylhydrazon $C_3H_8N_4 = CH_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat der in freiem Zustande sehr zersetzlichen Base entsteht beim Verdunsten einer mit überschüssigem Acetaldehyd versetzten Lösung von Aminoguanidinnitrat über H_2SO_4 (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 278). — $C_3H_8N_4 + HNO_3$. Kleine prismatische Säulen. F: 144°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in der Hitze leicht löslich unter teilweiser Abspaltung des Aldehyds. Ammoniakalische Silberlösung wird allmählich reduziert.

Guanylhydrazon des Chloracetaldehyds $C_3H_7N_4Cl = CH_2Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Mischen konz. Lösungen von 75,5 Tln. Chloracetaldehyd und 137 Tln. Aminoguanidinnitrat (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 287). — $C_3H_7N_4Cl + HNO_3$. Weiße salmiakartige Krystalle. F: 144° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Äther. Geht durch längeres Kochen der wäßr. Lösung in das Nitrat des Glyoxalderivates $[-CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$ (s. u.) über.

Guanylhydrazon des Chlorals $C_3H_5N_4Cl_3 = CCl_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht aus äquimolekularen Mengen Aminoguanidinnitrat und Chloralhydrat in konz. wäßr. Lösung (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 278). — $C_3H_5N_4Cl_3 + HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser von 30°). F: 83—84°. Zersetzt sich bei ca. 110°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. — $C_3H_5N_4Cl_3 + HNO_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser von 40°). F: 113° (Zers.). Geht beim Liegen an der Luft, schneller beim Kochen, unter HCl-Abspaltung in das Aminoguanidinderivat der Glyoxylsäure (Syst. No. 279) über. Alkalien zerlegen schon in der Kälte unter Bildung von Chloroform und Aminoguanidin.

Guanylhydrazon des α-Isopropyl-β-isobutyl-acroleins $C_{11}H_{22}N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:C[CH(CH_3)_2]\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. Nur als Pikrat isoliert. Vgl. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Guanylhydrazon des Ketons $C_{18}H_{34}O$ (Bd. I, S. 749), $C_{19}H_{38}N_4 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3):CH\cdot C[:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_3):C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C[:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. Nur als Pikrat isoliert. Vgl. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Guanylhydrazon des Ketons $C_{22}H_{42}O$ (Bd. I, S. 749), $C_{23}H_{46}N_4 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3):CH\cdot C[:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3):C(C_8H_{17})\cdot C[:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CH_3$ oder Gemisch der beiden. Nur als Pikrat isoliert. Vgl. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Glyoxal-bis-guanylhydrazon $C_4H_{10}N_8 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht durch Kochen wäßr. Lösungen von salzsaurem Aminoguanidin mit überschüssigem Dichloracetaldehyd und Fällen mit Salpetersäure, ferner durch längeres Kochen des salpetersauren Salzes des Choracetaldehyd-guanylhydrazons (s. o.) in wäßr. Lösung; aus dem Nitrat erhält man die freie Base durch Kochen mit starker

Natronlauge (THIELE, DRALLE, *A*. **302**, 284, 288). — Lange gelbliche Blätter mit $1H_2O$. Wird bei 120° wasserfrei. F: 265—266° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem mit gelber Farbe und alkalischer Reaktion. Die Lösung wird durch Säuren entfärbt. Gibt nicht die PECHMANNsche Osazonreaktion. — $C_4H_{10}N_8 + 2HCl$. Nadeln (aus heißer konz. Salzsäure). F: 277°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $C_4H_{10}N_8 + H_2SO_4 + 4H_2O$. F: 280—281°. — $C_4H_{10}N_8 + 2HNO_2$. Nadeln. F: 211°. Löslich in warmem Wasser, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $C_4H_{10}N_8 + 2HNO_3$. Blättchen (aus heißem Wasser). F: 292° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_4H_{10}N_8 + H_2Cr_2O_7$. Rote Prismen. Schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $C_4H_{10}N_8 + AgNO_3$. Gelblicher Niederschlag. Löslich in Ammoniak. — $C_4H_{10}N_8 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Diacetyl-bis-guanylhydrazon $C_6H_{14}N_8 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Diacetyl und Aminoguanidin (THIELE, DRALLE, *A*. **302**, 289). — Gelbe Krystalle (aus heißem Wasser). F: 248—249° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. Gibt nicht die PECHMANNsche Osazonreaktion. — $C_6H_{14}N_8 + 2HCl + 2H_2O$. Nadeln. F: 308°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{14}N_8 + 2HNO_3$. Krystalle. Bräunt sich von 240° ab. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{14}N_8 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser. Scheidet beim Kochen mit Wasser etwas Platin ab.

Acetylaceton-bis-guanylhydrazon $C_7H_{16}N_8 = CH_2[C(CH_3):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$. *B.* Das Dinitrat entsteht bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton mit 2 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat in wäßr. Lösung (THIELE, DRALLE, *A*. **302**, 293). — $C_7H_{16}N_8 + 2HNO_3$. Krystalle. F: 197—199° (Aufschäumen). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Aminoguanidinnitrat in 3.5-Dimethyl-pyrazol-1-carbonamidin-Nitrat (Syst. No. 3467) über. Reduziert langsam ammoniakalische Silberlösung.

Acetonylaceton-bis-guanylhydrazon $C_8H_{18}N_8 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht aus 1 Mol.-Gew. Acetonylaceton und 2 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat in warmer konz. wäßr. Lösung; gibt in heißer wäßr. Lösung mit Natronlauge die freie Base (THIELE, DRALLE, *A*. **302**, 295). — Gelbe prismatische Krystalle (aus heißem Wasser). F: 224—225° (Aufschäumen). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und fällt die meisten Metallsalze. — $C_8H_{18}N_8 + 2HCl + 2H_2O$. F: 256—258°. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $C_8H_{18}N_8 + 2HNO_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 239—240°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $C_8H_{18}N_8 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, mikroskopische, leicht zersetzliche Nädelchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Glykose-guanylhydrazon $C_7H_{16}O_5N_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 18 g d-Glykose und 11,05 g Aminoguanidinhydrochlorid in wäßr. Alkohol bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad, das Nitrat durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen Glykose und Aminoguanidinnitrat (WOLFF, *B*. **27**, 971). — Das Nitrat liefert mit Essigsäureanhydrid ein Derivat $C_{19}H_{28}O_{10}N_4$ (s. u.). — $C_7H_{16}O_5N_4 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: —15,8° in 10%iger Lösung (W., *B*. **28**, 2615). — Nitrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. — Sulfat. Täfelchen. — Acetat. Nadeln.

Verbindung $C_{19}H_{28}O_{10}N_4$. *B.* Man übergießt ein Gemenge aus 1 Tl. des salpetersauren Glykose-guanylhydrazons und 1 Tl. Natriumacetat mit $2^1/_2$ Tln. heißem Essigsäureanhydrid (WOLFF, *B*. **27**, 972). — Mikroskopische Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in kaltem Wasser und siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin. Für eine 4%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: —7,85°. — Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien entsteht die Verbindung $C_9H_{16}O_5N_4$.

Verbindung $C_9H_{16}O_5N_4$. *B.* Man trägt 20 g der Verbindung $C_{19}H_{28}O_{10}N_4$ (s. o.) in eine heiße Lösung von 40 g Barythydrat in 100—150 ccm Wasser ein und kocht 1 Minute lang (WOLFF, *B*. **27**, 973). — Schwach süß schmeckende Krystalle mit 2 Mol. H_2O (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Für eine 4%ige Lösung ist $[\alpha]_D$: +0,91°.

Galaktose-guanylhydrazon $C_7H_{16}O_5N_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Galaktose mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Aminoguanidin (WOLFF, *B*. **28**, 2613). — $C_7H_{16}O_5N_4 + HCl + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 125° im Vakuum unter Abgabe des Krystallwassers. Dreht in wäßr. Lösung schwach rechts, in alkoholischer Lösung links. — $2C_7H_{16}O_5N_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Formylaminoguanidin $C_2H_6ON_4 = OHC\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von 10 g Aminoguanidinnitrat mit 4 g 90%iger Ameisensäure auf dem Wasserbade unter Zusatz von geringen Mengen Salpetersäure (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 37). — $C_2H_6ON_4 + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 143°, erweicht vorher. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht übersättigte Lösungen bildend. — Reduziert beim Erwärmen alkalische Silberlösung. Beim Eindampfen mit Sodalösung auf dem Wasserbad entsteht 3-Amino-1.2.4-triazol $H_2N\cdot C\langle{NH\cdot N \atop N{-\!-}CH}$ (Syst. No. 3872). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Acetylaminoguanidin $C_3H_8ON_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht bei eintägigem Erwärmen von 50 g Aminoguanidinnitrat mit 30 g Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade (THIELE, HEIDENREICH, *B.* **26**, 2599 Anm.; TH., *A.* **270**, 29). — $C_3H_8ON_4 + HNO_3$. Große Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser), die bei 85° im Krystallwasser zu schmelzen beginnen und bei 90° völlig geschmolzen sind; Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 142—143° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Durch Erhitzen der bei 60° getrockneten Substanz auf 100°, schließlich 110—120° entweicht unter Gelbfärbung ein zweites Mol. H_2O. Reduziert alkalische Silberlösung beim Erwärmen. Beim Eindampfen mit Soda entsteht Aminomethyltriazol $H_2N\cdot C\langle{NH\cdot N \atop N - C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3872), durch Oxydation Azodicarbonamidin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (s. S. 123) (TH., MANCHOT, *A.* **303**, 36). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Oxalsäurederivat des Aminoguanidins $C_3H_6O_3N_4 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 12 g Oxalsäure mit 13 g Aminoguanidindicarbonat oder aus äquimolekularen Mengen Aminoguanidinnitrat und Oxalsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 38). — Krystalle (aus Wasser). F: 231—232° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. — Reduziert alkalische Silberlösung beim Erwärmen. Geht beim Erwärmen mit Sodalösung in Aminotriazolcarbonsäure $H_2N\cdot C\langle{NH - N \atop N{-\!-\!-}C\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 3939) über.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diamidin, Hydrazodicarbonamidin $C_2H_8N_6 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Suspension von salpetersaurem Azodicarbonamidin (THIELE, *A.* **270**, 42). Aus Nitrosoguanidin (S. 124) mit Hydrazinhydrat oder Aminoguanidin (THIELE, *A.* **273**, 140). — $C_2H_8N_6 + 2HNO_3$. Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). F: 138° (Gasentwicklung und Bräunung). Die wasserfreie Verbindung bräunt sich bei längerem Erhitzen schon unter 100° und schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 132° (vorher Dunkelfärbung). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Gibt mit Bleisuperoxyd Azodicarbonamidin.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-carbonsäureamidoxim, Hydrazodicarbonamidmonoxim $C_2H_7O_2N_5 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf eine wäßr. Suspension von Aminoazaurolsäure (WIELAND, BAUER, *B.* **40**, 1684). — Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Färbt sich bei 200° gelb; zersetzt sich bei 220° völlig. Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren und Alkalien. Sehr beständig gegen Mineralsäuren. Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. Bei der Oxydation entsteht unter Orangefärbung der zugehörige unbeständige Azokörper. Salpetrige Säure liefert C-Nitroso-dihydrotetrazol-N-carbonsäureamid $ON\cdot C\langle{NH\cdot N\cdot CO\cdot NH_2 \atop N - NH}$ (Syst. No. 4012).

Azin des Dimethylcarbonats, Bis-[dimethoxy-formal]-azin $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C:N\cdot N:C(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isocyantetrabromid $Br_2C:N\cdot N:CBr_2$ (s. u.) und methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte (THIELE, *A.* **303**, 71). — Krystalle (aus Essigester). F: 111°. Schon bei 100° flüchtig. — Verdünnte Säuren spalten in Hydrazinsalz und Dimethylcarbonat.

Diformalazintetrasulfonsäure $C_2H_4O_{12}N_2S_4 = (HO_3S)_2C:N\cdot N:C(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man bei 100° im Wasserstoffstrom entwässertes diazomethandisulfonsaures Kalium (Syst. No. 3558) 10—12 Stunden mit Xylol kocht (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2161). — $K_4C_2O_{12}N_2S_4 + 2H_2O$. Prismen (aus heißem Wasser). Spaltet beim Kochen mit Wasser SO_2 und Hydrazin ab.

Azin des Kohlenoxybromids, Bis-[dibromformal]-azin, Isocyantetrabromid $C_2Br_4N_2 = CBr_2:N\cdot N:CBr_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dibrom-formaltetrazylhydrazin

$\overset{..}{N}$—N=>C·NH·N:CBr_2 (Syst. No. 4110) und 4 At.-Gew. Brom oder direkt aus 1 Mol.-Gew. N—NH
Hydrazotetrazol (Syst. No. 4110) und 8 At.-Gew. Brom in wäßr. Lösung (THIELE, *B.* **26**, 2645; *A.* **303**, 69). — Glänzende farblose Prismen (aus Eisessig), die im Exsiccator rasch matt werden. Riecht eigentümlich, greift besonders in der Wärme die Schleimhaut der Augen stark an. F: 42° (TH.). D_4^{55}: 2,6796 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (TH.). n_α^{55}: 1,63917; n_D^{55}: 1,64650; n_γ^{55}: 1,68421 (BRÜHL). — Zersetzt sich leicht bei längerem Aufbewahren (TH.). Sehr beständig gegen verdünnte Säuren; konz. Schwefelsäure spaltet in Hydrazin, Kohlensäure und Bromwasserstoff (TH.). Wird durch Natronlauge in der Wärme rasch zersetzt (TH.). Gibt mit methylalkoholischem Kali Bis-[dimethoxyformal]-azin $(CH_3·O)_2·C:N·N:C(O·CH_3)_2$ (S. 120) (TH.).

Aminoazaurolsäure $C_2H_6O_2N_6 = H_2N·C(NO):N·NH·C(:N·OH)·NH_2$ bezw. tautomere Formeln. *B.* Durch Einw. von wäßr. Natronlauge auf die stark gekühlte Lösung von Dioxyguanidin-Hydrobromid in Wasser (WIELAND, BAUER, *B.* **40**, 1683). — Orangerote Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Wasser). Zersetzt sich explosionsartig bei 184°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser; sonst fast unlöslich. Löst sich in Mineralsäuren mit rotoranger, in Alkalien und Ammoniak mit dunkelorangeroter Farbe. Scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung unverändert in Tafeln aus. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun. Scheidet aus Jodkaliumlösung Jod ab. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff entsteht Hydrazodicarbonamidmonoxim (S. 120). Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zum Teil vollständig zersetzt, zum Teil entsteht salzsaures Isonitrosoaminodihydrotetrazin HN:C<$\genfrac{}{}{0pt}{}{N=\!=\!=N}{NH-NH}$>C:N·OH + HCl (Syst. No. 4132) neben anderen Produkten. — Kupfersalz. Dunkelrotbraun; leicht löslich in Salzsäure; unlöslich in Essigsäure und Ammoniak. — Silbersalz. Ziegelrot, schwer löslich in verdünntem Ammoniak und Salpetersäure.

Kohlensäuredihydrazid, Hydrazincarbonsäurehydrazid, Carbohydrazid $CH_6ON_4 = CO(NH·NH_2)_2$. Stellungsbezeichnung für Benennung von Abkömmlingen: $H_2\overset{1}{N}·\overset{2}{N}H·\overset{3}{C}O·\overset{4}{N}H·\overset{5}{N}H_2$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 5 g Kohlensäurediäthylester mit 5 g Hydrazinhydrat auf 100° (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 57; *J. pr.* [2] **52**, 469). Durch Kochen von Tribenzaltriamino-guanidin mit verdünnten Säuren, neben Benzaldehyd und Hydrazin (STOLLÉ, *B.* **37**, 3548). — *Darst.* Man versetzt 25 g Hydrazin, in 25 g Wasser gelöst, mit 25 g Kohlensäurediphenylester, saugt das nach dem Abkühlen auskrystallisierende Hydrazinphenolat ab und dampft die wäßr. Lösung im Vakuum ein (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **129**, 1255). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 152° (CU., H.), 152—153° (CAZ., M.). Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (CU., H.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (CU., H.). Salpetrige Säure erzeugt Carbazid (S. 130) (CU., H.). Zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien in Kohlensäure und Hydrazin (CU., H.). Jod + Alkohol erzeugt Carbohydrazid-hydrojodid CH_6ON_4 + HI (CU., H.). Beim Erhitzen mit Orthoameisensäureester auf 100° entsteht 3-Oxy-4-amino-triazol, $H_2N·N$<$\genfrac{}{}{0pt}{}{CO·NH}{CH:N}$ (Syst. No. 3872) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 423). Gibt mit Kaliumcyanat die Verbindung $H_2N·NH·CO·NH·NH·CO·NH_2$, bezw. die Verbindung $CO(NH·NH·CO·NH_2)_2$ (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 440, 441). — $CH_6ON_4 + 2HCl$. Nadeln. F: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser (CU., H.). — $CH_6ON_4 + H_2SO_4$. Vierseitige Säulen. F: 218° (Gasentwicklung). Leicht löslich in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (CU., H.).

Hydrazin-N.N′-dicarbonsäure-amid-hydrazid $C_2H_7O_2N_5 = H_2N·NH·CO·NH·NH·CO·NH_2$. *B.* In geringen schwankenden Mengen bei Einw. von 1 Mol. Bromcyan auf 2 Mol. Hydrazin in heißer wäßr. Lösung, neben den Hydrobromiden von Diaminoguanidin und „Guanazin" $H_2N·N$<$\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)·NH}{C(:NH)·NH}$ (Syst. No. 3888) (PELLIZZARI, CANTONI, *G.* **35** I, 294; P., RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 439; P., REPETTO, *G.* **37** II, 319). Aus der Lösung äquimolekularer Mengen von Carbohydrazid und Kaliumcyanat in wenig Wasser durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaktion in der Kälte (P., RO., *G.* **37** I, 440). — Kryställchen (aus siedendem Wasser). *F:* 228° (Zers.); schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen organischen Solvenzien (P., RO.). — Leicht löslich in Mineralsäuren, daraus durch Ammoniak ausfällbar; löslich in Kalilauge unter Zersetzung (P., RO.). Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung (P., RO.). Liefert

bei 1-stündigem Erhitzen auf 226° Urazin $H_2N\cdot N\langle{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}\rangle$ (Syst. No. 3888) (P., Ro.). Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat die Verbindung $CO(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (s. u.) (P., Ro.). Kondensiert sich mit je einem Molekül eines Aldehyds oder Ketons zu Verbindungen des Typus $(R)(R')C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (P., Ro.). Mit Acetylaceton in wäßr. schwach saurer Lösung entsteht die Verbindung $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot N\langle{N{=\!=}C\cdot CH_3 \atop C(CH_3){=}CH}$ (Syst. No. 3467), mit Acetessigester die Verbindung $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot N\langle{N{=}C\cdot CH_3 \atop CO-CH_2}$ (Syst. No. 3561) (P., Ro.).

Kohlensäure-bis-[carbaminyl-hydrazid], Carbonyl-bis-semicarbazid $C_3H_8O_3N_6 = CO(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Carbohydrazid mit 2 Mol.-Gew. oder aus Hydrazin-N·N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid $H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat (P., R., *G.* **37** I, 441). — Kryställchen (aus Wasser). F: 232° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Unlöslich in verdünnten Säuren.

Kohlensäure-imid-dihydrazid, Symm. N.N'-Diamino-guanidin $CH_7N_5 = HN:C(NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Das Hydrobromid bezw. Hydrochlorid entsteht durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Bromcyan bezw. Chlorcyan auf eine siedende wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydrazin neben halogenwasserstoffsaurem Guanazin (Syst. No. 3888) und Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid (S. 121) (PELLIZZARI, CANTONI, *G.* **35** I, 294; *B.* **38**, 283; P., RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 434; P., REPETTO, *G.* **37** II, 319). Das Hydrochlorid wird auch durch Einw. von 9 g Chlorcyan auf 11 g wasserfreies Hydrazin in Äther unter Kühlung erhalten (STOLLÉ, HOFMANN, *B.* **37**, 4524). — $CH_7N_5 + HCl$. Durchsichtige, beim Stehen langsam, beim Kochen mit der Mutterlauge rasch opak werdende Krystalle (aus Alkohol) (P., C.). F: 185° (Zers.) (P., C.), 174° (ST., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (P., C.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral und reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (ST., H.). — $CH_7N_5 + HBr$. Blätter (aus Alkohol). Verhält sich beim Stehen und in der Hitze wie das Hydrochlorid. F: 167° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (P., C.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2CH_7N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 172–173° (P., C.).

Kohlensäure-dihydrazid-hydrazon, N.N'.N''-Triamino-guanidin $CH_8N_6 = (H_2N\cdot NH)_2C:N\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Hydrazinhydrat im Ammoniakstrom (STOLLÉ, *B.* **37**, 3548). — $CH_8N_6 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 228° (Zers.).

Kohlensäurederivate des Diimids HN:NH und weiterer anorganischer Zweistickstoffverbindungen ($H_2N\cdot NO$ bezw. $HN:N\cdot OH$ usw.).

Formhydroximsäurederivat des Diimidcarbonsäureamids, Formaldoxim-azoameisensäureamid $C_2H_4O_2N_4 = HO\cdot N:CH\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von Formaldoximhydrazoameisensäureamid $HO\cdot N:CH\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (S. 115) in Wasser mit Bromdampf (WIELAND, HESS, *B.* **42**, 4190). — Orangerote Nädelchen (aus Ameisensäure). Zersetzt sich bei 138°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter, aber unter Zersetzung, in heißem Wasser; fast unlöslich in organischen Mitteln, außer in Eisessig und Ameisensäure. — Löslich in Soda und Alkalien mit der Farbe einer Dichromatlösung. Durch Erwärmen wird die alkalische Lösung unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak entfärbt; beim Ansäuern entweichen Kohlendioxyd und Cyanwasserstoff. — Die kalt bereitete wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, die kurz erwärmte wird intensiv grünbraun; beim Erwärmen entweicht HCN. Gibt mit Phenol-Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion.

Diimiddicarbonsäure, Azoameisensäure, Azodicarbonsäure $C_2H_2O_4N_2 = HO_2C\cdot N:N\cdot CO_2H$. *B.* Man verreibt 10 g Azodicarbonamid bei 0° mit 25 ccm Kalilauge (1:1), saugt das gefällte Salz ab, löst es rasch in Eiswasser und gießt in das 4–5-fache Volum eiskalten absoluten Alkohols (THIELE, *A.* **271**, 130). — $K_2C_2O_4N_2$. Gelbes Pulver, das oberhalb 100° verpufft, dabei in Kaliumcarbonat, Stickstoff und Kohlenoxyd zerfallend. Zersetzt sich beim Lösen in Wasser rasch: $2K_2C_2O_4N_2 + 2H_2O = 2K_2CO_3 + N_2H_4 + N_2 + 2CO_2$. In Gegenwart von Kalilauge ist es beständiger. Gibt mit Phenol-Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd eine blaue Lösung, die beim Verdünnen rot, mit Alkali wieder blau wird. — $BaC_2O_4N_2$. Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Azodicarbonsäurediäthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung von Hydrazindicarbonsäurediäthylester (S. 98) in konz. Salpetersäure mit $^1/_{10}$ Vol. roter, rauchender Salpetersäure, läßt unter Wasserkühlung einige Stunden stehen, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Äther (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 774; *J. pr.* [2] **52**, 478). — Orangegelbes Öl. Siedet an der Luft nicht unzersetzt. Kp_{13}: 106°. Flüchtig mit Wasserdämpfen unter teilweiser Rückbildung von Hydrazindicarbonsäureester. Liefert mit konz. Ammoniak Azodicarbonamid (s. u.). Mit Hydrazinhydrat entsteht Hydrazindicarbonsäurediäthylester.

Azodicarbonsäurediamid, Azodicarbonamid $C_2H_4O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Übergießen von Azodicarbonsäurediäthylester (s. o.) mit konz. Ammoniak (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 480). Bei $^1/_4$-stündigem Erwärmen von Azodicarbonamidinnitrat (s. u.) mit Wasser auf dem Wasserbade (THIELE, *A.* **270**, 42). Man erhitzt 10 g Hydrazodicarbonamid (S. 117) mit 1 Liter Wasser zum Kochen, gibt ein Gemisch aus 16 g Kaliumdichromat, 15 ccm Schwefelsäure und 60 ccm Wasser hinzu und kühlt die klare Lösung rasch auf 0° ab (THIELE, *A.* **271**, 129). — Orangerotes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (TH., *A.* **270**, 43). — Beim Erhitzen auf 180—200° entstehen Ammoniak und Cyanursäure (TH., *A.* **270**, 43). Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit Soda in Stickstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd und Hydrazodicarbonamid (TH., *A.* **270**, 43). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende wäßr. Suspension entsteht Hydrazodicarbonamid (TH., *A.* **270**, 44). Liefert bei der Einw. von alkalischem Natriumhypochlorit unter Umlagerung Stickstoffwasserstoffsäure (DARAPSKY, *B.* **40**, 3038; *J. pr.* [2] **76**, 463).

Azoformamidin, Azodicarbonsäure-diamidin, Azodicarbonamidin $C_2H_6N_6 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Dinitrat scheidet sich aus, wenn man 850—900 ccm einer kaltgesättigten Kaliumpermanganatlösung in eine abgekühlte Lösung von 100 g Aminoguanidinnitrat in 500—600 ccm 5-fach-normaler Salpetersäure einträgt (THIELE, *A.* **270**, 39). Eine dunkelgelbe Lösung der freien Base entsteht durch Oxydation des Hydrazodicarbonamidinnitrats mit Bleisuperoxyd. — $C_2H_6N_6 + 2HNO_3$. Gelbe schiefwinklige Täfelchen (aus warmem Wasser). Verpufft bei 180—184°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen sind intensiv gelb. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Ammoniumnitrat und Azodicarbonamid (s. o.). In Salpetersäure noch schwerer löslich als in Wasser, in Alkalien mit intensiv dunkelgelber Farbe, die beim Kochen unter Gasentwicklung und Bildung von Ammoniak und Natriumnitrat verschwindet. Wird von Reduktionsmitteln sofort zu Hydrazodicarbonamidin reduziert. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein orangeroter Niederschlag, der sich beim Trocknen zersetzt. Wolle wird in kalter wäßr. Lösung allmählich schwach fleischrot angefärbt. — Pikrat s. Syst. No. 523.

N-Nitroso-carbamidsäure-methylester $C_2H_4O_3N_2 = ON \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. **Carbomethoxydiazohydrat** $HO \cdot N:N \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitrocarbamidsäuremethylesters (S. 125) mit Zinkstaub und Essigsäure (THIELE, DENT, *A.* **302**, 251). — Gelbe Nadeln (aus Äther + Ligroin). Schmilzt gegen 61° (unter Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Zersetzt sich in wäßr. Lösung bei gelindem Erwärmen langsam unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure. Durch Bromwasser erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur mäßig rasche, durch wäßr. Salzsäure oder verdünnte Jodwasserstoffsäure rasche Zersetzung. Verpufft in trocknem Chlorwasserstoff. Gibt bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure neben wenig Methylschwefelsäure an gasförmigen Zersetzungsprodukten Kohlenoxyd und Stickstoff. — $NH_4C_2H_3O_3N_2$. Gelbes Pulver. Schmilzt gegen 105° unter Zersetzung. Trocken ziemlich beständig, zersetzt sich in wäßr. Lösung langsam. — $AgC_2H_3O_3N_2$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich an der Luft. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, schwer in Essigsäure. Explodiert beim Erwärmen durch Schlag oder Reibung.

N-Nitroso-carbamidsäure-äthylester, Nitrosourethan $C_3H_6O_3N_2 = ON \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die Verbindung ist nach HANTZSCH (*B.* **32**, 1706) Carbäthoxyldiazohydrat $HO \cdot N:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nach BRÜHL (*B.* **35**, 1151) läßt das optische Verhalten auf die Formel $N : NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (N und NH über O verbrückt) schließen. — *B.* Bei allmählichem Eintragen von 6 g Zinkstaub in die Lösung von 10 g Nitrourethan-Ammonium (S. 125) in 4 g Eisessig und 150 ccm Wasser unter Kühlung (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 304). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). Zersetzt sich von 40° ab. F: 51—52° (Zersetzung, Bildung von Acetaldehyd). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol und Aceton, löslich in Wasser, schwer in Ligroin. Dichten und Brechungsindizes der Lösungen in Methylalkohol, Alkohol und Essigester: BRÜHL, *B.* **35**, 1149. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $1,6 \times 10^{-4}$ (HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1707). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1756. — Festes Nitrosourethan

ist wenig beständig und zersetzt sich im geschlossenen Gefäß rasch unter Bildung von Acetaldehyd (TH., L.). Reagiert stark sauer, gibt neutral reagierende Alkalisalze. Mit Alkalien zerfällt es in heftiger Reaktion quantitativ in Äthylalkohol, Kohlendioxyd und Stickstoff, mit Säuren oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung in Äthylalkohol, Äthylen, Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasser, nebenbei entstehen wenig Urethan und salpetrige Säure (TH., L.). Mit verdünnter Schwefelsäure und Brom entsteht Äthylenbromid (THIELE, DENT, *A.* **302**, 255). Beim Verseifen mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge entsteht eine äußerst explosive Verbindung (nitrosocarbamidsaures Kalium?) (TH., L.). Liefert bei der Reduktion Hydrazincarbonsäureäthylester (S. 98), bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung Nitrourethan (S. 125) (TH., L.). Mit Ammoniak entsteht Urethan, beim Stehen mit Anilin Phenylurethan (TH., L.). — Ammoniumsalz. Gelbe Blätter. Schmilzt bei 105—120° unter heftiger Zersetzung (TH., L.). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln. Explodiert heftig beim Erhitzen oder durch Reibung (TH., L.). — $AgC_3H_5O_3N_2$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht in Ammoniak und Mineralsäuren. Explodiert beim Erhitzen (TH., L.).

O-Methyläther des Nitrosourethans $C_4H_8O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot N:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Silbersalz des Nitrosourethans (s. o.) wird mit Äther überschichtet und mit CH_3I geschüttelt; der Äther wird in der Kälte verdunstet (HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1708). — Gelbes Öl von scharfem Geruch. Kp_{25}: 84° (zuweilen Explosion). Mischbar mit organischen Flüssigkeiten, nicht mit Wasser. — Wird von Wasser leicht zersetzt; die Zersetzung wird durch Säuren und Alkalien sehr beschleunigt. Zersetzt sich mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure unter Bildung von Hydrazin.

Nitrosoguanidin $CH_4ON_4 = ON\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$, bezw. $HO\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ oder $ON\cdot N:C(NH_2)_2$. *B.* Man verrührt 30 g Nitroguanidin mit $^1/_2$ Liter Wasser und 100 g Zinkstaub und versetzt mit einem abgekühlten Gemisch von 10 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser, wobei man die Temperatur nicht über 40—50° steigen läßt (THIELE, *A.* **273**, 133). — Gelbe Nädelchen. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 160—165°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser mit gelber Farbe, leichter in heißem. — Unzersetzt löslich in Alkalien mit gelber Farbe, durch Kohlensäure wieder fällbar. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Wasser und Cyanamid. Leicht löslich in verdünnten Säuren, wird aber dadurch, besonders beim Kochen, völlig in salpetrige Säure und Guanidin zerlegt. Verpufft mit konz. Schwefelsäure. Ferrosalze bewirken in der alkalischen Lösung eine Purpurfärbung. Gibt mit Kaliumpermanganat in verdünnter salpetersaurer Lösung Nitroguanidin und eine weiße, schwer lösliche, über 300° schmelzende Verbindung. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aminoguanidin, mit Hydrazinhydrat erst Aminoguanidin und dann Hydrazodicarbonamidin $C_2H_8N_6$ (S. 120). — $CH_4ON_4 + HCl$. *B.* Aus Nitrosoguanidin in absolutem Äther mit Chlorwasserstoff (TH.). Gelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit saurer Reaktion, unlöslich in Äther. Sehr unbeständig, zersetzt sich beim Aufbewahren. Verpufft beim Erhitzen. — $Cu(CH_3ON_4)_2$. Rotbrauner Niederschlag. Leicht löslich in Mineralsäuren, schwer in Essigsäure und Ammoniak (TH.). — $AgCH_3ON_4$. Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Säuren, schwer in Ammoniak. Verpufft schwach beim Erhitzen oder Reiben (TH.). — $Ni(CH_3ON_4)$. *B.* Aus Nickellösungen mit Nitrosoguanidin und Natriumacetat. Ziegelroter Niederschlag. Schwer löslich in kalten, verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak (TH.). — $Pd(CH_3ON_4)_2$. Kanariengelbe Kryställchen (TSCHUGAJEW, *B.* **39**, 3389). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sehr beständig.

Azoxydicarbonsäure-bis-amidoxim, Azoxydicarbonamidoxim $C_2H_6O_3N_6 = HO\cdot N:C(NH_2)\cdot N_2O\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus Dioxyguanidinhydrobromid mit Kalilauge, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* **38**, 1452). — Rotorangefarbenes krystallinisches Pulver (aus Wasser von 60°). Verpufft bei 99° ohne Rückstand. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser mit gelber Farbe unter baldiger Zersetzung. — Gibt mit Ferrichlorid eine dunkelbraunviolette Färbung. Ist gegen Säuren sehr empfindlich; löst sich darin mit gelber Farbe unter baldiger Zersetzung. Alkalien lösen mit tiefroter Farbe, die allmählich unter Zersetzung in Orange umschlägt. Mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung entsteht eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 190° (Zers.), vermutlich Hydrazodicarbonamidoxim. — $Ag_2C_2H_4O_3N_6$. Dunkelbraunrote Flocken. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in mäßig konz. Ammoniak mit orangegelber Farbe.

Nitramid-carbonsäure, N-Nitro-carbamidsäure $CH_2O_4N_2 = O_2N\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 750 ccm auf 0° abgekühlter, methylalkoholischer Kalilauge (250 g KOH, gelöst in Methylalkohol zu 1 Liter) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 25 g Nitrourethan-Ammonium (S. 125) in 100 ccm Wasser (THIELE, LACHMAN,

A. **288**, 295). — $K_2CO_4N_2$. Weiße Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Zerfällt mit Wasser sofort unter Entwicklung von Stickoxydul und wenig Kohlendioxyd. Unzersetzt löslich in sehr konz. Kalilauge, zersetzt sich beim Verdünnen sofort. Verdünnte Säuren bewirken Bildung von Kohlendioxyd und Nitramid $H_2N \cdot NO_2$.

N-Nitro-carbamidsäure-methylester $C_2H_4O_4N_2 = O_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Methylcarbamat mit Äthylnitrat und Schwefelsäure bei -5^0 bis -9^0 (THIELE, DENT, *A.* **302**, 249). — Farblose Tafeln oder Prismen. F: 88°. Zersetzt sich bei 120—130°. — Gleicht in seinem Verhalten dem Nitrourethan (s. u.). Mit Ammoniak entsteht in der Kälte allmählich Carbamidsäuremethylester, mit Anilin beim Erwärmen Phenylcarbamidsäuremethylester bezw. Diphenylharnstoff. Vorsichtige Reduktion des Ammoniumsalzes mit Zinkstaub und Essigsäure führt zu Nitrosocarbamidsäuremethylester (S. 123). — $NH_4C_2H_3O_4N_2$. Farblose Nadeln (aus warmem Wasser). Spaltet beim Kochen mit Wasser oder Alkohol Ammoniak ab. — $KC_2H_3O_4N_2$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — $AgC_2H_3O_4N_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. — $Hg(C_2H_3O_4N_2)_2$. Nädelchen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in Salzsäure, sehr wenig in Salpetersäure, fast unlöslich in kaltem Wasser.

N-Nitro-carbamidsäure-äthylester, Nitrourethan $C_3H_6O_4N_2 = O_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Salpeter in eine Lösung von Urethan in konz. Schwefelsäure (LACHMAN, THIELE, *B.* **27**, 1520). — *Darst.* Man gibt bei 0° bis -5^0 110 g Äthylnitrat zu einer kalt bereiteten Lösung von 100 g Urethan in 500 ccm konz., reiner Schwefelsäure, gießt nach $^3/_4$-stündigem Stehen auf Eis, extrahiert mit Äther und fällt aus der verdünnten getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von Ammoniak das Ammoniumsalz, aus dem man mit verdünnter Schwefelsäure das freie Nitrourethan erhält (TH., L., *A.* **288**, 287). — Blätter (aus Ligroin). Tafeln (aus Äther + viel Ligroin). F: 64° (TH., L.). Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion, sehr leicht in Alkohol und Äther (TH., L.). Refraktion und Dispersion in Lösungen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 55. Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1753. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20°: $4,83 \times 10^{-4}$; Änderung bei wechselnder Temperatur: BAUR, *Ph. Ch.* **23**, 409; *A.* **296**, 98. Leitfähigkeit des Ammoniumsalzes in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196. Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 231. Salzbildung mit Ammoniak: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 259; HANTZSCH, *B.* **40**, 3804. — Zersetzt sich bei 140°, sowie beim Kochen mit Wasser (TH., L.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht Hydrazincarbonsäureäthylester (TH., L.). Löst man das Nitrourethan in konz. Schwefelsäure und sorgt durch Zugabe eines nitrierbaren Körpers (Acettoluid) für Bindung der freiwerdenden Salpetersäure, so erfolgt fast quantitative Spaltung in Salpetersäure und Urethan (TH., *A.* **296**, 108 Anm.). Überschüssige Alkalien spalten Stickoxydul ab (TH., L.). Geht bei mehrtägigem Stehen mit konz. Ammoniak in Urethan über (TH., L.). Das Kaliumsalz liefert mit Sulfurylchlorid in Benzol neben schwefliger Säure und Chlorwasserstoff freies Nitrourethan (EPHRAIM, *B.* **35**, 781). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Phenylurethan und Stickoxydul (TH., L.). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid und Äther entsteht Nitromethylurethan (Syst. No. 335) mit Methyljodid und Alkohol dagegen wird Nitrourethan zurückgebildet (TH., L.). Nitrourethan wird von Diazomethan quantitativ in Nitromethylurethan übergeführt (HEINKE, *B.* **31**, 1397). — $NH_4C_3H_5O_4N_2$. Große weiße Prismen (aus heißem Wasser). In festem Zustand beständig (TH., L.). F: 183° (L., TH.). — $KC_3H_5O_4N_2$. Große Prismen (aus heißem Wasser) (TH., L.). — $AgC_3H_5O_4N_2$ (bei 80°). Mikroskopische Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Hg(C_3H_5O_4N_2)_2$. Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Salzsäure, schwer in Salpetersäure (TH., L.).

N-Nitro-carbamid, Nitroharnstoff $CH_3O_3N_3 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man trägt 200 g Harnstoffnitrat in 700 ccm konz. Schwefelsäure unterhalb 0° ein, läßt $^1/_2$ Stunde bei 2—3° stehen, gießt auf Eis und zieht den Niederschlag wiederholt mit 1 Liter Wasser bei höchstens 55° aus (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 281; L., TH., *B.* **27**, 1520). — Weißes Krystallpulver (aus Wasser unterhalb 55°). Schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung (TH., L.). Unlöslich in Chloroform, recht schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und warmem Wasser löslich (TH., L.). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1753. Elektrische Leitfähigkeit: BAUR, *A.* **296**, 98. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20°: $7,0 \times 10^{-3}$ (BAUR, *Ph. Ch.* **23**, 413). Die Dissoziationskonstante steigt mit der Temperatur (B.). Lösungs- und Neutralisationswärme: TANATAR, *Ph. Ch.* **19**, 696. Die Alkalisalze reagieren neutral (TH., L.). Salzbildung mit Ammoniak: HANTZSCH, WIEGNER, *Ph. Ch.* **61**, 485. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (TH., L.). Mit Zinkstaub und 20%iger Natronlauge unter Kühlung entsteht wahrscheinlich Nitrosoharnstoff (TH., L., *A.* **288**, 303), während man durch Eintragen eines Gemisches von Nitroharnstoff und konz. Salzsäure in einen Brei aus Eis und Zinkstaub (THIELE, HEUSER, *A.* **288**, 311), sowie durch elektrolytische Reduktion

(Holroyd, *Soc.* **79**, 1326) Semicarbazid erhält. Die konz. wäßr. Lösung zersetzt sich über 60° unter lebhafter Gasentwicklung (Th., L.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zersetzt sich bei Zimmertemperatur unter Bildung von viel Stickoxydul und wenig Salpetersäure (Th., L.). Nitroharnstoff ist leicht löslich in heißer Salpetersäure (D: 1,4) und daraus umkrystallisierbar; mit wasserfreier Salpetersäure zersetzt er sich sofort (Th., L.). Zersetzt sich mit unterchloriger Säure zum größten Teil unter Bildung von wenig Nitramid (Th., L.). Beständig gegen kalte Natronlauge, beim Erwärmen erfolgt Zersetzung (Th., L.). Wird von Diazomethan in Isocyansäure und Nitramid bezw. deren Methylierungsprodukte zerlegt: $O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 = O_2N\cdot NH_2 + OC{:}NH$; daneben entsteht in geringer Menge symm. Methylnitroharnstoff (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 648). — $KCH_2O_3N_3$. Leicht löslich in Wasser, zersetzt sich langsam beim Verdunsten der Lösung (Th., L.). Lösungswärme: Ta., *Ph. Ch.* **19**, 698. — $AgCH_2O_3N_3$ (bei 80°). Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Liefert mit Alkyljodid und Alkohol hauptsächlich Nitroharnstoff zurück. — $Hg(CH_2O_3N_3)_2$. Niederschlag. Äußerst schwer löslich in Salpeter- und Schwefelsäure, sehr leicht in Salzsäure.

Nitrobiuret $C_2H_4O_4N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Biuret (100 g) wird in ein eisgekühltes Gemisch von Salpetersäure (66 ccm; D: 1,4) und konz. Schwefelsäure (250 ccm) unter Rühren eingetragen; nach beendeter Reaktion (2 Stunden) wird auf Eis gegossen und das Nitrobiuret mit Wasser und Alkohol gewaschen. Das in der Mutterlauge bleibende Nitroprodukt wird durch Fällen mit Mercurinitrat erhalten (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 95). — Weißes krystallinisches Pulver (aus warmem Wasser). F: 165° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser mit stark saurer Reaktion, leichter löslich in warmem Wasser, Äthylalkohol oder Methylalkohol. — Kochendes Wasser zerlegt in CO_2, N_2O und Harnstoff. Geht beim Behandeln mit sehr konzentrierter Salpetersäure in Dinitrobiuret (s. u.), durch Reduktionsmittel in Aminobiuret über. Alkalien entwickeln beim Erwärmen N_2O. Gibt nicht die Biuretreaktion mit Kupfersulfat und Alkali, dagegen die Nitraminreaktion mit Ferrosulfat und Schwefelsäure. — $KC_2H_3O_4N_4$. *B.* Aus Nitrobiuret in Methylalkohol mit alkoholischer Kalilauge. Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, fällbar durch Alkohol. — $AgC_2H_3O_4N_4$. Weiße Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Verpufft beim Erhitzen.

Nitrodicyandiamidin, N-Nitro-N'-guanyl-harnstoff $C_2H_5O_3N_5 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$. *B.* 25 g Dicyandiamid werden in ein kalt gehaltenes Gemisch aus 40 ccm reiner Salpetersäure (D: 1,4) und 100 ccm konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen; nach einigem Stehen wird auf Eis gegossen; das in der Mutterlauge Gelöste wird durch Mercurinitrat gefällt. Ausbeute 95% der Theorie (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 108). Aus Guanylharnstoffsulfonsäure mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte (Söll, Stutzer, *B.* **42**, 4538). — Feinkrystallinisches Pulver; sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Alkalien und Ammoniak; reagiert neutral (Th., U.). Verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen (Th., U.). — Wird beim Kochen mit Wasser in Stickoxydul, Kohlensäure und Guanidin zerlegt (Th., U.). — $AgC_2H_4O_3N_5$. *B.* Aus Nitrodicyandiamidin, gelöst in der berechneten Menge Kalilauge, und $AgNO_3$ (Th., U.). Amorpher, später feinpulverig werdender Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Dinitrobiuret $C_2H_3O_6N_5 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Mononitrobiuret (s. o.) wird in kleinen Portionen in gut gekühlte 100%ige Salpetersäure eingetragen und die Lösung im Dunkeln über Natronkalk und Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 97). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). Verpufft bei 124°. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, leicht in Äthylalkohol und Methylalkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser völlig in Stickoxydul, Kohlensäure und Ammoniak. Gibt mit Ferrosulfat und Schwefelsäure die Nitraminreaktion; wird durch Mercurinitrat gefällt. — $K_2C_2HO_6N_5$. *B.* Aus Dinitrobiuret in Methylalkohol mit methylalkoholischer Kalilauge. Farblose Tafeln (aus lauwarmem Wasser). Unlöslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen.

Nitroguanidin $CH_4O_2N_4 = O_2N\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$ bezw. $HO_2N{:}N\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$ oder $O_2N\cdot N{:}C(NH_2)_2$. *B.* Aus Guanidinnitrat mit überschüssiger absoluter Salpetersäure (Franchimont, *R.* **10**, 231), mit roter rauchender Salpetersäure unter Einleiten nitroser Gase oder mit konz. Schwefelsäure (Jousselin, *C. r.* **85**, 548; **88**, 814, 1087; Pellizzari, *G.* **21** II, 406). Aus benzolsulfonsaurem Guanylharnstoff $H_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (Remsen, Garner, *Am.* **25**, 178). Aus Nitrosoguanidin in verdünnter Salpetersäure mit Kaliumpermanganat (Thiele, *A.* **273**, 139). — *Darst.* Man trägt 300 g rohes Guanidinrhodanid in 300 ccm konz. Schwefelsäure ein, gießt zu der etwas abgekühlten Lösung 250 ccm rauchende Schwefelsäure (mit 10% SO_3), läßt völlig abkühlen und gießt rasch unter Rühren 200 ccm Salpetersäure (D: 1,5) hinzu; sowie sich Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, gießt man in 4 Liter Wasser (Thiele, *A.* **270**, 16; Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 59241; *Frdl.* **3**, 16). Man übergießt 100 g Guanidin-

nitrat mit einem erkalteten Gemisch von 100 ccm konz. Schwefelsäure, 50 ccm rauchender Schwefelsäure (mit 10% SO_3) und 40—50 ccm rauchender Salpetersäure und trägt nach kurzer Zeit in 2 l Wasser ein (TH., *A.* **270**, 17). — Weiße asbestartige Nädelchen (aus heißem Wasser) oder lange Prismen (bei langsamer Abkühlung) (TH., *A.* **270**, 18). Zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung gegen 220° (J., *C. r.* **85**, 550), bei 222° (FR.), 225° (P.); schmilzt bei 230° unter Ammoniakentwicklung (TH., *A.* **270**, 18; R., G.). Fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol (FR.); löslich in ca. 11 Tln. siedendem Wasser, in ca. 375 Tln. Wasser von 19,3° (TH., *A.* **270**, 18); die Löslichkeit in Methylalkohol liegt unter 0,5% (FR.). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1753. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 210,3 Cal. (MATIGNON, *C. r.* **114**, 1433). Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196. Löslich in konz. Säuren, wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt (TH., *A.* **270**, 20). Hydrolyse des Hydrochlorids: WOOD, *Soc.* **83**, 576. Leicht löslich in Alkalien, durch Kohlensäure wieder fällbar (TH., *A.* **270**, 18). — Zersetzt sich in alkalischer Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Stickoxydul, Ammoniak und Kohlensäure (FRANCH.; TH., *A.* **270**, 18). Gibt bei der Reduktion in saurem Medium mit Zinkstaub Nitrosoguanidin und dann Aminoguanidin (TH., *A.* **270**, 22; **273**, 133). Mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen Ammoniak und Guanidin (P.). Beim Behandeln mit Natronlauge und Zinkstaub, dann mit Ferrosalzlösung tritt eine intensive Rotfärbung auf (TH., *A.* **270**, 21; vgl. J., *C. r.* **88**, 815). Verhalten zu Jod: v. RECHENBERG, *B.* **11**, 871. — Verwendung als Explosivstoff: RECCHI, *C.* **1906** II, 1535.

$CH_4O_2N_4 + HCl$. Schiefwinklige Tafeln oder Prismen (aus heißer konz. Salzsäure) (TH., *A.* **270**, 20). — $CH_4O_2N_4 + HNO_3$. Blätter (aus heißer konz. Salpetersäure), F: 147° (TH., *A.* **270**, 20), 140° (R., G.). Verpufft nicht beim Erhitzen (TH.). — $AgCH_3O_2N_4$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Nitroguanidin und Silbernitrat in warmem Wasser mit etwas weniger als ½ Mol.-Gew. Bariumhydroxyd (TH., *A.* **270**, 19). Weiße mikroskopische Nädelchen (aus heißer Ammoniumnitratlösung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und Ammoniak. Verpufft beim Erhitzen. Reagiert alkalisch. Färbt sich mit Alkalien gelb.

Kohlensäurederivate des Triazans $H_2N \cdot NH \cdot NH_2$, Triazens $H_2N \cdot N{:}NH$ und des Stickstoffwasserstoffs $\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\!\!>\!NH$.

Triazandicarbonsäure-(1.3)-äthylester-amidin-sulfonsäure-(2) $C_4H_{11}O_5N_5S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$. *B.* Man führt 5 g Triazendicarbonsäureamidiniminoäthyläther in 75 ccm Wasser mit Natriumcarbonat in Triazendicarbonsäureäthylesteramidin $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N{:}N \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$ über, versetzt mit 25 ccm käuflicher Natriumdisulfitlösung und läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 86). — Filzige Nädelchen (aus 35 Tln. heißem Wasser). F: 180°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in schweflige Säure und Triazendicarbonsäureäthylesteramidin, das weiter 2 Atome Stickstoff abgibt, gespalten. Beim Kochen mit Säuren wird der Schwefel quantitativ als Schwefelsäure abgespalten und gleichzeitig ein aus Stickstoff, Kohlenoxyd und Äthylen bestehendes Gasgemisch entwickelt. Wird die Zersetzung durch Salzsäure bewirkt, so sind als Zersetzungsprodukte Hydrazin und Guanidin nachzuweisen.

Triazandicarbonsäure-(1.3)-amid-amidin-sulfonsäure-(2) $C_2H_8O_4N_6S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$. *B.* Man verreibt Triazendicarbonsäureamidamidin mit Natriumdisulfitlösung und läßt 12 Stunden stehen (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 90). — Weiße Nädelchen (aus Wasser). F: 141°. — Spaltet beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Sodalösung unter Bildung von Triazendicarbonsäure-amid-amidin schweflige Säure, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge schweflige Säure und 2 Atome Stickstoff ab. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird die SO_3H-Gruppe als Schwefelsäure abgespalten, während gleichzeitig ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff entwickelt wird; daneben bildet sich auch in geringer Menge Ameisensäure. Erfolgt die Zersetzung durch Salzsäure, so tritt als Zersetzungsprodukt Aminoguanidin auf. Brom spaltet schweflige Säure ab und oxydiert diese zu Schwefelsäure, so daß das Sulfat des Triazendicarbonsäureamidamidins ausfällt. — $C_2H_8O_4N_6S + HCl + H_2O$. F: 105°. Wird durch Wasser zerlegt und spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in gleicher Weise wie die freie Sulfonsäure.

Triazencarbonsäure-(3)-amid-carbonsäure-(1)-nitril, Triazendicarbonsäure-amid-nitril, „Harnstoffazocyanid" $C_2H_3ON_5 = NC \cdot N{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Carbamidsäureazid und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Cyankalium in warmer wäßr. Lösung (HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 355). — Hell braungelbes (in reinem Zustand farbloses ?) Pulver. Färbt sich bei 250° dunkler und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne

bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Nicht oder sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther und allen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien, durch verdünnte Säuren wieder fällbar. — Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht vollständig, wohl aber beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Abspaltung zweier Atome Stickstoff zerlegt.

Triazencarbonsäure-(1)-äthylester-carbonsäure-(3)-amidin, Triazendicarbonsäure-äthylester-amidin $C_4H_9O_2N_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Triazendicarbonsäureiminoätheramidins (s. u.) und wenig überschüssigem Natriumcarbonat in wäßr. Lösung (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 77). — Gelbe Krystalle (aus warmem Wasser). *F*: 162°. — Gibt mit wäßr. Ammoniak Triazendicarbonsäureamidamidin und liefert beim Kochen mit Alkalien 2 At.-Gew. Stickstoff, beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht daneben etwas Äthylen. Mit Natriumdisulfitlösung entsteht Triazandicarbonsäure-äthylester-amidin-sulfonsäure-(2) (S. 127). — $C_4H_9O_2N_5 + HCl + H_2O$. Krystalle. Verliert von 80° ab unter teilweisem Sintern Wasser. *F*: 155° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird in wäßr. Lösung durch reduziertes Eisen bei Zimmertemperatur in Guanidin und Hydrazincarbonsäureäthylester umgewandelt (TH., O., *A.* **305**, 94).

Triazencarbonsäure-(1)-amid-carbonsäure-(3)-amidin, Triazendicarbonsäure-amid-amidin $C_2H_6ON_6 = H_2N\cdot CO\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch vorsichtiges Auflösen von Diazoguanidincyanid (s. u.) in verdünnter Salzsäure bei 60—70° und rasches Abkühlen; durch vorsichtiges Lösen in Wasser und Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion erhält man die freie Base (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 71). Aus Triazendicarbonsäure-äthylester-amidin (s. o.) und wäßr. Ammoniak bei schwachem Erwärmen (TH., O., *A.* **305**, 78). Aus Triazandicarbonsäure-(1.3)-amid-amidin-sulfonsäure-(2) (S. 127) durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Sodalösung (TH., O., *A.* **305**, 91). — Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus 20 Tln. heißem Wasser). Verpufft bei 139°, ohne zu schmelzen, explodiert schon bei längerem Erhitzen auf 95°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt mit Ferrosulfat und Alkali eine rotviolette Färbung, mit ammoniakalischer Cuprosalzlösung eine schwer lösliche, schwarzbraune Kupferverbindung. Liefert bei der Reduktion des Hydrochlorids in wäßr. Lösung mit Eisenpulver bei Zimmertemperatur Semicarbazid und Guanidin. Zinkstaub und Chlorammonium reduzieren bei 0° zu einer Substanz (anscheinend dem entsprechenden Triazanderivat $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$), die durch Oxydation das Ausgangsmaterial zurückliefert, aber schon wenige Grade über 0° unter Gasentwicklung zersetzt wird (TH., O., *A.* **305**, 94). Durch Einw. von Natriumdisulfit entsteht Triazandicarbonsäureamidamidin-sulfonsäure-(2). — $C_2H_6ON_6 + HCl$. Weißes Krystallpulver. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 139°; explodiert bei längerem Erhitzen schon bei 100—110°. Wird beim Kochen mit Wasser teilweise, vollständig auf Zusatz von Säuren oder Alkalien, in Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak und Guanidin gespalten. — $C_2H_6ON_6 + HNO_3$. Krystallnadeln. Verpufft bei 136°, ohne zu schmelzen. — $C_2H_6ON_6 + AgNO_3$. Fällt aus einer wäßr. Lösung der Base durch Silbernitrat. Weiße Flocken. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Hygroskopisch.

Triazencarbonsäure-(1)-iminoäthyläther-carbonsäure-(3)-amidin, Triazendicarbonsäure-iminoäthyläther-amidin $C_4H_{10}ON_6 = C_2H_5\cdot O\cdot C(:NH)\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholisch-ätherische Suspension von Diazoguanidincyanid (s. u.) unter Kühlung (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 76). — $C_4H_{10}ON_6 + 2HCl$. Weiße voluminöse Masse. *F*: 107—110°. Verliert langsam Salzsäure und zieht an der Luft Feuchtigkeit an unter Gelbfärbung und Bildung des Triazendicarbonsäureäthylesteramidins (s. o.). Mit absolutem alkoholischem Ammoniak entsteht Triazendicarbonsäurediamidin (s. o.).

Triazencarbonsäure-(1)-nitril-carbonsäure-(3)-amidin, Triazendicarbonsäure-nitril-amidin, Diazoguanidincyanid $C_2H_4N_6 = NC\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *Darst.* Eine Lösung des salpetersauren Salzes des Carbamidimidazids (S. 130) wird unter Kühlung mit der berechneten Menge Kaliumcyanid in wäßr. Lösung versetzt (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 69; vgl. HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 368). — Hellgelbe Nädelchen (aus ca. 100 Tln. siedendem Wasser). Bräunt sich über 200°, schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich oder sehr schwer löslich in Alkohol, Äther usw. Löslich in Alkalien und Säuren, aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure fällbar. — Geht bei längerem Kochen in wäßr. Lösung über unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in Aminotetrazol (Syst. No. 4110). Bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure entsteht Triazendicarbonsäureamidamidin (s. o.). Gibt in alkalischer Lösung mit Ferrosulfat eine rotviolette Färbung. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei Zimmertemperatur Aminoguanidin (TH., O., *A.* **305**, 94). — $C_2H_4N_6 + HNO_3$. Weiße Kryställchen (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt bei 123°, bei raschem Erhitzen viel höher.

Triazendicarbonsäure-(1.3)-diamidin $C_2H_7N_7 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von salzsaurem Triazendicarbonsäure-iminoäthyläther-amidin (s. o.)

in absolut alkoholisches Ammoniak (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 79). — Carbonat $2C_2H_7N_7 + H_2CO_3 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Aus der wäßr. Lösung der Base durch Natriumcarbonat. Hellgelber Niederschlag. F: 165° (bei 150° Dunkelfärbung). Löslich in kochendem Wasser.

Triazencarbonsäure-(3)-amidin-carbonsäure-(1)-amidoxim, Triazendicarbonsäure-amidin-amidoxim $C_2H_7ON_7 = H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus Diazoguanidincyanid (S. 128), Hydroxylamin-hydrochlorid und Ammoniak (THIELE, OSBORNE, *A.* **305**, 75). — Gelbe Krystallmasse. F: 144° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen in wäßr. Lösung Aminotetrazol (Syst. No. 4110), außerdem ein sehr hygroskopisches Zersetzungsprodukt. Gibt mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung eine rotbraune Farbenreaktion. — $C_2H_7ON_7 + 2HCl$. Weißer krystallinischer Niederschlag. F: 163°. Leicht löslich in Wasser. — $C_2H_7ON_7 + 2HNO_3$. Weißer Niederschlag. F: ca. 80° (Verpuffung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Salpetersäure. — $C_2H_7ON_7 + H_2SO_4$. Weißer Niederschlag. F: 179°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Kohlensäure-methylester-azid, Carbazidsäuremethylester, Triazoameisensäuremethylester, „Stickstoffkohlensäuremethylester" $C_2H_3O_2N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!\!>\!N \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Stickstoffammonium mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester in Äther (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 480). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 102°. Riecht nicht besonders charakteristisch, bewirkt aber die für Stickstoffwasserstoff eigentümlichen unangenehmen Erscheinungen beim Einatmen in stärkstem Maß.

Kohlensäure-äthylester-azid, Triazoameisensäureäthylester, „Stickstoffkohlensäureäthylester" $C_3H_5O_2N_3 = N_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäureäthylester und salpetriger Säure (HANTZSCH, *B.* **36**, 2057). Durch Schütteln von 50 g Chlorameisensäureäthylester mit einer wäßr. Lösung von 35 g Natriumazid (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 81). — *Darst.* In ein Gemisch von überschüssigem Zinkstaub und verdünnter Essigsäure trägt man Nitrourethan-Natrium ein; nach 1 Stunde wird die farblos gewordene Flüssigkeit abgesaugt, mit Soda nahezu neutralisiert und in die schwach saure Flüssigkeit etwas mehr als die berechnete Menge Nitrit eingetragen; nach kurzem Stehen wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Dicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft (H.). — Farbloses Öl. Kp_{769}: 114°, Kp_2: 25°; D_{18}^{18}: 1,118 (F., F.); $D^{24,9}$: 1,1082; $n_D^{24,9}$: 1,41623; $n_\alpha^{24,9}$: 1,41353; $n_\gamma^{24,9}$: 1,42861 (PHILIP, *Soc.* **93**, 919). — Wird durch alkoholisches Schwefelammonium unter Stickstoffentwicklung zu Urethan reduziert (F., F.). Gibt mit Alkalien Stickstoffwasserstoffsäure, Alkohol und Kohlendioxyd (F., F.). Liefert in ätherischer Lösung mit Antidiazohydraten Diazoniumazide (H.).

Kohlensäure-amid-azid, Carbamidsäureazid, Triazo-formamid $CH_2ON_4 = N_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Natriumnitritlösung in die Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid unter Kühlung; man sättigt mit $(NH_4)_2SO_4$ und extrahiert mehrfach mit Äther (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 37). Durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine konz. wäßr. Semicarbazidlösung (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 467). Beim Eintröpfeln von verdünnter Salzsäure in das auf 45° erwärmte Gemisch aus 2,36 g Hydrazodicarbonamid, 2,8 g Natriumnitrit und 50 g Wasser (TH., ST.). Man läßt äquimolekulare Mengen Salpetersäure, Stickstoffwasserstoffsäure und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung einige Zeit stehen, sättigt dann mit Ammoniumsulfat und schüttelt mit Äther aus (HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 361). Aus Schleimsäureazid beim Kochen mit Alkohol (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **34**, 2796). — Prismen (aus Äther), ziemlich flüchtig (TH., ST.). F: 92—93° (TH., ST.), 92—94° (H., V.), 97° (C., H.). Verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther (TH., ST.). — Die wäßr. Lösung zerfällt schon in der Kälte allmählich, beim Erwärmen rasch in Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure (C., H.; TH., ST.; H., V., *A.* **314**, 353). Analoge Zersetzung erfolgt beim Erwärmen mit Natronlauge (TH., ST.) oder verdünnten Säuren unter intermediärer Bildung von Cyansäure (H., V.). Mit Ammoniak entsteht Harnstoff (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 95). Durch Schwefelwasserstoff wird Carbamidsäureazid unter Abscheidung von Schwefel in Stickstoff und Harnstoff gespalten (H., V., *A.* **314**, 355). Kupferchlorür und salpetrige Säure wirken beim Erhitzen ähnlich (H., V.). Mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entweicht in der Kälte die Hälfte des Stickstoffs (TH., ST.). Durch Umsetzung mit Cyankalium entsteht Triazendicarbonsäureamidnitril $NC \cdot N:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H., V.).

Allophansäureazid $C_2H_3O_2N_5 = N_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Aminobiuret und Natriumnitrit in wäßr. Lösung in der Kälte (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 105). — Fein krystallinischer Niederschlag. F: 195° (Zers.). In Wasser so gut wie unlöslich,

unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Aus der alkoholischen, leicht zersetzlichen Lösung fällt Silbernitrat ein weißes, ungemein explosives Silbersalz. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Harnstoff, Kohlensäure und Stickstoffwassersäure. Beim Kochen mit Alkohol spaltet sich ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure ab, daneben bildet sich Allophansäureäthylester. Durch Behandeln mit wäßr. Ammoniak entsteht Allophansäureimid $(H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO)_2NH$.

Guanidincarbonsäureazid $C_2H_4ON_6 = N_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln einer konz. wäßr. Lösung von Aminodicyandiamidin-bishydrochlorid mit einer Lösung von wasserfreiem Salpetrigsäureanhydrid in Chloroform (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 112). — $C_2H_4ON_6 + HCl$. Fein krystallinisches Pulver. F: 157°. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Wasser in Stickstoffwasserstoff, Kohlensäure und Guanidin zerlegt. Bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol entsteht unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure eine Verbindung $C_4H_{10}O_5N_4$ (Prismen, F: 187°; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol).

Kohlensäure-amidin-azid, Carbamid-imid-azid, Triazoformamidin, Guanylazid $CH_3N_5 = N_3\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Eintröpfeln von 5-fach normalem Natriumnitrit in eine Lösung von 137 g Aminoguanidinnitrat in 200 ccm 5-fach-normaler Salpetersäure bei höchstens 40°; man verdunstet die Lösung in flachen Schalen an der Luft oder im Vakuum unterhalb 70° (THIELE, *A.* **270**, 46; D. R. P. 65584; *Frdl.* **3**, 995). Das Nitrat (1 Mol.) gibt in alkoholischer Lösung mit (1 Mol.) Natriumäthylat oder in wäßr. Lösung mit (1 Mol.) Ätznatron bei 0° das freie Azid, das sich schnell zu Amino-tetrazol $H_2N\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\cdot N \\ \diagdown N{-}N\end{matrix}$ (Syst. No. 4110) isomerisiert; erst durch ein zweites Mol. Ätznatron wird das Azid in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff zerlegt (HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 357). — Hydrochlorid. Tafeln (TH.). — $CH_3N_5 + HNO_3$. Tafeln oder Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 129° (TH.). Sehr leicht löslich in Wasser (TH.) mit saurer Reaktion (H., V.), leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (TH.). Zersetzt sich in wäßr. Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen unter Freiwerden von Salpetersäure und Bildung von Aminotetrazol; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Salz zum Teil unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure gespalten, zum Teil in Aminotetrazolnitrat umgelagert (H., V.). Wird in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur durch eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür sowie durch Schwefelwasserstoff in Stickstoff und Guanidin zerlegt; Kupferchlorür und salpetrige Säure wirken beim Erhitzen ähnlich, die Spaltung ist aber nicht quantitativ (H., V.). Ammoniakalische oder schwach saure Silberlösung erzeugt die Silbersalze des Cyanamids und der Stickstoffwasserstoffsäure (TH.; H., V., *A.* **314**, 363). Das Nitrat läßt sich in alkoholisch-alkalischer Lösung nicht benzylieren, sondern liefert dabei Aminotetrazol; ebenso tritt entweder Umwandlung in Aminotetrazol oder Spaltung in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff ein bei Einw. von Brom, Phosphoroxychlorid, Benzoylchlorid und Acetylchlorid (H., V., *A.* **314**, 362). Mit Cyankalium entsteht Diazoguanidincyanid (S. 128) (THIELE, OSBORNE, *B.* **30**, 2867; *A.* **305**, 69; vgl. H., V., *A.* **314**, 368). — Saures Sulfat $CH_3N_5 + H_2SO_4$. Farblose Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure wie das Nitrat (H., V., *A.* **314**, 350). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Kohlensäurediazid, Carbazid, „Stickstoffkohlenoxyd" $CON_6 = N_3\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit in die konz. wäßr., mit Äther überschichtete Lösung von 1 g salzsaurem Kohlensäuredihydrazid unter Kühlung; man schüttelt die wäßr. Schicht mit Äther aus und verdunstet die über Chlorcalcium entwässerten ätherischen Auszüge im Vakuum (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 2684; *J. pr.* [2] **52**, 472). — Lange, durchdringend riechende Spieße (aus Äther). Explodiert am Lichte und sehr heftig beim Reiben. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Äußerst flüchtig. — Die wäßr. Lösung zerfällt allmählich in Kohlensäure und Stickstoffwasserstoffsäure. Gibt beim Kochen mit Anilin und Alkohol Carbanilid und Stickstoffwasserstoffsäure.

Kohlensäurederivate des Phosphorwasserstoffs und des Arsenwasserstoffs.

Phosphortricyanid $C_3N_3P = P(CN)_3$. *B.* Bei 6—8-stündigem Erhitzen von Cyansilber mit Phosphortrichlorid auf 130—140° im geschlossenen Rohr (HÜBNER, WEHRHANE, *A.* **128**, 254; **132**, 279). — Nadeln oder Tafeln. F: 200°. Entzündet sich bei Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. Sehr wenig löslich in Phosphortrichlorid, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther. — Zerfällt mit Wasser lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure. Setzt sich mit Alkoholen um in Blausäure und Phosphorigsäureester.

Arsentricyanid $C_3N_3As = As(CN)_3$. *B.* Bei 24-stündigem Erhitzen von 7 g fein gepulvertem Arsen mit 22,9 g Jodcyan und 65 ccm Schwefelkohlenstoff auf 100° unter Luftabschluß (GUENEZ, *C. r.* **114**, 1186; *B.* **25** Ref., 561). — Hellgelbes Krystallpulver. — Zerfällt in der Hitze in Dicyan, Paracyan und Arsen. Wird durch Wasser augenblicklich in Cyanwasserstoff und arsenige Säure zerlegt. Jod erzeugt Arsentrijodid und Jodcyan. Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Ammoniumsulfat, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Schwefel-Analoga der Kohlensäure und ihre Derivate.

Studie über die Nomenklatur der Thioderivate der Kohlensäure: BERNTHSEN, *A.* **211**, 85.

Anhydrid und Ester der Monothiokohlensäure.

Monothiokohlensäureanhydrid, Kohlenoxysulfid COS. Zur Geschichte vgl.: FLEISCHER, HANKÓ, *B.* **10**, 1295; COUERBE, *J. pr.* [1] **23**, 117.

V. In einigen Schwefelquellen (THAN, *A. Spl.* **5**, 245). — *B.* Beim Durchleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre (THAN). Bei der Einw. von Kohlenoxyd auf glühendes Magnesiumsulfat (REICHEL, *J. pr.* [2] **12**, 71). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf siedenden Schwefel, neben Schwefeldioxyd (COSSA, *B.* **1**, 117; *J.* **1868**, 161). Aus Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd bei heller Rotglut, neben anderen Produkten (GAUTIER, *C. r.* **143**, 10, 148; *Bl.* [3] **35**, 942). Aus Phosgen und Schwefelwasserstoff unter Druck bei 200° (BESSON, *C. r.* **122**, 142). Beim Überleiten von Phosgen über Cadmiumsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur, am besten bei 260—280° (NURICSÁN, *B.* **24**, 2971). Durch Überleiten von Schwefelkohlenstoff über Kaolin bei Weißglut (GAUTIER, *C. r.* **107**, 911; *J.* **1888**, 535). Beim Glühen von Magnesiumoxyd in einem Strom von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff (REICHEL, *J. pr.* [2] **12**, 72). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Chlorsulfonsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (DEWAR, CRANSTON, *Chem. N.* **20**, 174; *Z.* **1869**, 734). Aus Schwefeltrioxyd und Schwefelkohlenstoff bei 100° (ARMSTRONG, *B.* **2**, 712). In geringer Menge aus Chromtrioxyd und Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr bei 180° (ARMSTRONG). Beim Überleiten eines dampfförmigen Gemisches von Alkohol und Schwefelkohlenstoff über rotglühendes Kupfer entstehen Kohlenoxysulfid, Äthylen und Acetylen (CARNELLEY, *J.* **1875**, 258). Kohlenoxysulfid entsteht ferner beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Harnstoff im geschlossenen Rohr auf 110° (LADENBURG, *B.* **1**, 273), mit Oxamid auf 200° oder mit Acetamid auf 210° (L., *B.* **2**, 271). Bei gelindem Erwärmen der Verbindung $P(C_2H_5)_3 + CS_2$ (Syst. No. 402) mit Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure (HANTZSCH, *B.* **40**, 1517). Beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über Äthylisocyanat (LADENBURG, *B.* **2**, 30). Bei der Einw. von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumrhodanid (THAN, *A. Spl.* **5**, 237), neben anderen Produkten (vgl. KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 66). Beim Schütteln von Senfölen mit konz. Schwefelsäure (HOFMANN, *B.* **1**, 181). Beim Erhitzen von Thioessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot SH$ auf 300° entsteht neben viel Schwefelwasserstoff Kohlenoxysulfid (LADENBURG, *B.* **2**, 53). Durch Zersetzung des „Benderchen Salzes" $C_2H_5 \cdot O \cdot COSK$ (S. 132) mit Salzsäure (SALOMON, *J. pr.* [2] **5**, 480). — *Darst.* Man versetzt ein erkaltetes Gemisch von 290 ccm konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser mit 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Kalium- oder Ammoniumrhodanid und erwärmt das Gemisch erst auf 25° und zuletzt auf 30°; zur vollständigen Reinigung leitet man das entweichende Gas nacheinander durch konz. Kalilauge, (unverdünntes) Triäthylphosphin und schließlich durch konz. reine Schwefelsäure (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 69). An Stelle des reinen Triäthylphosphins nimmt man nach HEMPEL (*Z. Ang.* **14**, 865) zweckmäßig eine Mischung von 1 Tl. Triäthylphosphin, 9 Tln. Pyridin und 10 Tln. Nitrobenzol; das Gas wird darauf durch Kühlung mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther verflüssigt und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt (HEMPEL). ILOSVAY (*Bl.* [2] **37**, 295) empfiehlt, das Gas zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs über eine Schicht ausgeglühter Holzkohle zu leiten.

Kohlenoxysulfid ist in reinem Zustand ein farb- und geruchloses (KLASON) Gas, das äußerst leicht entzündlich ist und mit blauer, schwach leuchtender Flamme brennt (THAN). Dichte des Gases, bezogen auf Luft: 2,1046 (THAN). Es wird bei 0° unter einem Druck von 12,5 Atm., bei 17° unter 21,5 Atm. flüssig (ILOSVAY, *Bl.* [2] **37**, 295). Siedepunkt des flüssigen Kohlenoxysulfids unter Atmosphärendruck: —47,5° (HEMPEL, *Z. Ang.* **14**, 866). Der Druck des verflüssigten Gases beträgt bei 17,4° 8 kg pro qcm (HEMPEL). Flüssiges Kohlenoxysulfid erstarrt beim Ausgießen zu festen Flocken (I.). — Kohlenoxysulfid mischt sich mit Alkohol und Äther, nicht aber mit Wasser und Glycerin; es vermag Schwefel zu lösen (I.). 1 ccm Wasser unter 756 mm Druck löst bei 13,5° 0,8 ccm (HEMPEL), unter 760 mm Druck bei 0° 1,333 ccm, bei 10° 0,835 ccm, bei 20° 0,561 ccm, bei 30° 0,403 ccm (WINKLER, *Ph. Ch.* **55**, 351). Leicht löslich in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *J.* **1872**, 221). 1 Vol. Triäthylphosphin absorbiert etwa 1 Vol. COS. ohne sich damit zu verbinden (Unterschied des COS

vom CS_2 (HOFMANN, *B.* **2**, 74). Toluol löst bei —14° 17 Gew.-Proz. des Gases (WEIGERT, *B.* **36**, 1008). Bildungswärme: BERTHELOT, *C. r.* **87**, 571; *J.* **1878**, 99. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 131,01 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 348; Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 199). Kritische Temperatur: 105°; kritischer Druck: 63 kg pro qcm (HEMPEL, *Z. Ang.* **14**, 866).

Kohlenoxysulfid wird in trocknem Zustand vom Licht nicht verändert (WITZECK, *C.* **1903** I, 1052). Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—300° wird es langsam zersetzt (WITZECK). Zerfällt bei Rotglut in Kohlenoxyd und Schwefel (THAN). Bildet, mit $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff gemengt, ein explosives Gas (THAN). Mischungen von Luft und Kohlenoxysulfid sind noch explosiv, wenn in 100 Vol. der Mischung 12—28 Vol. Kohlenoxysulfid enthalten sind (HEMPEL). Mit Stickoxyd bildet Kohlenoxysulfid kein explosives Gemenge (THAN). Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung (THAN). Bei Glühhitze erzeugt Chlor aus Kohlenoxysulfid Kohlenoxyd, Chlorschwefel und Phosgen (EMMERLING, LENGYEL, *B.* **2**, 546). Mit Antimonpentachlorid entsteht schon in der Kälte, rascher bei Siedehitze Phosgen (E., L.). Kohlenoxysulfid kann unzersetzt über konz. oder $50^0/_0$iger Schwefelsäure aufgefangen werden (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 74). Wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam zersetzt (THAN): eine wäßr. Lösung von Jodstärke wird erst nach 8 Minuten langem Durchleiten entfärbt (KLASON); in einer Bleizuckerlösung entsteht erst nach $^1/_4$ Stunde eine Trübung (KL.); aus einer salzsauren Cuprochloridlösung wird nur sehr allmählich Cuprosulfid ausgeschieden (BERTHELOT, *A. ch.* [7] **14**, 205). Säuren verlangsamen die Zersetzung (BUCHBÖCK, *Ph. Ch.* **23**, 130); nach KLASON wird Kohlenoxysulfid von einer mit Schwefelsäure stark angesäuerten Lösung von Kupfersulfat nicht zersetzt (Trennung von H_2S). Geschwindigkeit der Hydrolyse in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Säuren, Salzen und organischen Stoffen: BUCHBOECK, *Ph. Ch.* **23**, 123. Bei höherer Temperatur wird Kohlenoxysulfid von Wasser rasch gespalten (WITZECK, *C.* **1903** I, 1053). Rascher als durch Wasser erfolgt die Zerlegung durch Alkalien oder Erdalkalien; in gesättigtem Barytwasser erzeugt Kohlenoxysulfid nach $^1/_2$ Minute einen Niederschlag von Bariumcarbonat (KLASON). Von wäßr. $33^0/_0$iger Kalilauge wird Kohlenoxysulfid unter Zersetzung langsam (KLASON; BERTHELOT, *A.* **148**, 266; vgl. dagegen WITZECK, *C.* **1903** I, 1503) absorbiert, sehr rasch aber von wäßr.-alkoholischer Kalilauge (gleiche Volume Alkohol und $33^0/_0$ige Kalilauge (Trennung des COS von CO_2) (KLASON). Gasförmiges (BERTHELOT, *A.* **148**, 266) oder alkoholisches Ammoniak (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] **7**, 476) absorbieren Kohlenoxysulfid rasch unter Bildung von monothiocarbamidsaurem Ammonium (S. 136) (Unterschied von Schwefelkohlenstoff, der sich nur langsam mit Ammoniak verbindet). Beim Abdampfen mit wäßr. Ammoniak entstehen Harnstoff und Thioharnstoff (BERTHELOT, *J.* **1882**, 383). — Beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in alkoholische Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des Monothiokohlensäureäthylesters (s. u.) (BENDER, *A.* **148**, 137). Dieses entsteht auch bei der Einw. von COS auf das Kaliumsalz des Äthylmercaptans in alkoholischer Lösung (neben Äthylmercaptan) oder auf Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung (neben H_2S) (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 241); die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Äthylmercaptans gibt mit COS Äthylmercaptan, Kaliumdicarbonat und H_2S (HOLMBERG). Kohlenoxysulfid reagiert mit Alkylmagnesiumverbindungen im wesentlichen unter Bildung von Thiolsäuren R·CO·SH und Carbinolen (WEIGERT, *B.* **36**, 1007). Leitet man es in die alkoholische oder ätherische Lösung von primären Aminen, so entstehen Alkylammoniumsalze der N-Alkyl-monothiocarbamidsäuren $R \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot NH_3R$ (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 173; ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 202).

Kohlenoxysulfid wirkt stark narkotisch (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 72; HEMPEL, *Z. Ang.* **14**, 866).

Quantitative Bestimmung: HEMPEL, *Z. Ang.* **14**, 866; RUSSELL, *Soc.* **77**, 356.

Monothiokohlensäure-O-monoäthylester, O-Äthyl-monothiokohlensäure $C_3H_6O_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot SH$ bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot OH$. Die freie Säure ist nicht bekannt, beim Zersetzen der Salze mit Mineralsäuren entstehen Kohlenoxysulfid und Alkohol (SALOMON, *J. pr.* [2] **5**, 478).

B. Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Äthylxanthogensäureäthylester $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ oder von Monothiokohlensäure-O.O'-diäthylester $CS(O \cdot C_2H_5)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (DEBUS, *A.* **75**, 130, 137). Beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in alkoholische Lösungen von Kaliumhydroxyd (BENDER, *A.* **148**, 137), Kaliumhydrosulfid oder Kaliumäthylmercaptid (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 241). Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Thiophosgen auf Natriumalkoholat in Äther (KLASON, *B.* **20**, 2384). — $NaC_3H_5O_2S$ (KL.). — $KC_3H_5O_2S$ („Benders Salz"). *Darst.* Man leitet Kohlenoxysulfid in sehr kalt gehaltene konz. alkoholische Kalilauge und krystallisiert das gefällte Salz aus 50—60° warmem Alkohol um (BENDER). Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. Das trockne Salz zerfällt bei 170° unter Bildung von Diäthylsulfid, Kohlenoxysulfid und Kaliumcarbonat (B.). Beim Kochen mit Wasser wird es völlig zersetzt (B.).

Bei der Einw. von Jod auf die alkoholische Lösung des Salzes entsteht Dicarbäthoxydisulfid $[C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S-]_2$ (s. u.) (DEBUS, *A.* **75**, 142). Verhalten gegen Quecksilberchlorid in wäßr. Lösung: DEBUS; SALOMON, *J. pr.* [2] **5**, 477 Anm. Beim Kochen des Salzes mit Alkohol tritt Kohlenoxysulfid auf (B.). Chlorameisensäureäthylester reagiert mit dem unverdünnten Salz heftig unter Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid, Kohlensäurediäthylester und Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 442). — $3Cu(C_3H_5O_2S)_2 + Cu_2S$ (?). *B.* Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes einen weißen milchigen Niederschlag, der bald gelb und harzig wird; Äther entzieht dem gelben Niederschlage ein Öl $C_{12}H_{20}O_8S_3$ (?) [vielleicht $\{C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S-\}_2$ (s. u.) ?] und hinterläßt das Salz als gelbes nichtkrystallinisches Pulver (D.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (D.). — $AgC_3H_5O_2S$. Pflasterähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht zersetzbar (D.). — Zinksalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht zersetzlich (D.). — $Pb(C_3H_5O_2S)_2$. Krystallinischer pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (D.).

Monothiokohlensäure-O.O-diäthylester, Thionkohlensäurediäthylester $C_5H_{10}O_2S = CS(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Äthylxanthogensäureäthylester bei der Destillation von Bisäthylxanthogen $[C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. 214) (DEBUS, *A.* **75**, 136). Aus Thiophosgen und Kaliumäthylat (SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 441 Anm.). — Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 161—162° (D.). D^1: 1,032 (D.); D^{19}: 1,031 (S.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (D.). — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte in Rhodanammonium und Alkohol (S.). Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Alkohol und das Kaliumsalz der O-Äthyl-monothiokohlensäure (D.). Dieses entsteht auch durch alkoholisches Kaliumhydrosulfid, neben Mercaptan (D.).

Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester $C_5H_{10}O_2S = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Natriummercaptid in Äther (SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 435). Aus dem Kaliumsalz der O-Äthyl-monothiokohlensäure (S. 132) mit Äthylbromid und Alkohol (S.). — Farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp: 156° (S.). D^{18}: 1,0285 (S.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 160° in Mercaptan, CO_2 und Alkohol (S.). Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im geschlossenen Rohr entstehen CO_2, Alkohol, Mercaptan und wenig Diäthylsulfid (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 1232).

Monothiokohlensäure-S-äthyl-O-isobutylester $C_7H_{14}O_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureisobutylester und Natriummercaptid (MYLIUS, *B.* **6**, 312). — Farblose Flüssigkeit. Riecht nach Mercaptan und Kohlensäureester. Kp: 190° bis 195°. D^{10}: 0,9939. — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Mercaptan und Carbamidsäureisobutylester. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge werden Mercaptan, Kohlendioxyd und Isobutylalkohol gebildet.

Monothiokohlensäure-O-äthyl-S-isobutylester $C_7H_{14}O_2S = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-Isobutylmercaptid und Chlorameisensäureäthylester (MYLIUS, *B.* **6**, 313). — Kp: 190—193°. D^{10}: 0,9938. — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Isobutylmercaptan und Urethan. Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge oder alkoholischem Kaliumhydrosulfid entstehen Isobutylmercaptan, Kohlendioxyd und Alkohol.

Monothiokohlensäure-O-äthyl-S-isoamylester $C_8H_{16}O_2S = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In sehr geringer Menge aus Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorid und Natriumalkoholat (SCHÖNE, *J. pr.* [2] **32**, 245). — Liefert bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak Isoamylmercaptan und Urethan. Alkoholische Kalilauge erzeugt Isoamylmercaptan, Alkohol und Kohlensäure.

S.S'-Äthylen-bis-[monothiokohlensäure-O-äthylester] $C_8H_{14}O_4S_2 = (C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S)_2C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen von O-äthyl-monothiokohlensaurem Kalium mit Äthylenbromid und absolutem Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] **15**, 52). — Dickes hellgelbes Öl von unangenehmem Geruch. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte in Dithioglykol und Urethan. Alkoholische Kalilauge erzeugt in der Kälte äthylkohlensaures Kalium und Dithioglykol.

Sulfid und Persulfid aus Monothiokohlensäure-O-Äthylester.

Thiodiameisensäure-diäthylester $C_6H_{10}O_4S = S(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Schwefelnatrium in alkoholischer (V. MEYER, *B.* **2**, 298) oder wäßr. Lösung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 278). Beim Schütteln von Kaliumtrithiocarbonat in Wasser mit Chlorameisensäureäthylester, neben Schwefelkohlenstoff (H.). — Eigentümlich riechendes Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 180° (V. M.); Kp_{22}: 118° (H.). D_4^{20}: 1,125 (H.). — Liefert mit Ammoniak Urethan und Schwefelwasserstoff (H.).

Dicarbäthoxy-disulfid, O-Äthyl-kohlensäure-persulfid $C_6H_{10}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot S\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von

O-äthyl-monothiokohlensaurem Kalium (DEBUS, *A.* **75**, 142). — Farblose Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Nicht destillierbar. Zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in O-äthyl-monothiokohlensaures Kalium, Schwefelkalium und Schwefel (D., *A.* **75**, 143). Leitet man Ammoniak in die ätherische Lösung des Körpers, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisiert Allophansäureester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; daneben entsteht ein in Äther leicht lösliches gelbes Öl (Diäthylsulfid?) (DEBUS, *A.* **82**, 255).

Kuppelungsprodukt aus Monothio-orthokohlensäure und schwefliger Säure.

Methanthioltrisulfonsäure, Methylmercaptantrisulfonsäure $CH_4O_9S_4 = (HO_3S)_3C\cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfit (ALBRECHT, *A.* **161**, 147). Beim Schütteln von Thiophosgen mit einer konz. wäßr. Lösung von Kaliumsulfit (A.; vgl. RATHKE, *A.* **167**, 207 Anm.). Beim Eintragen von Perchlormethylmercaptan $CCl_3\cdot SCl$ in eine kalt gehaltene konz. Lösung von Kaliumsulfit (A., *A.* **161**, 129). Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Einengen der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure (A.). — Leicht zersetzlicher Sirup, der an der Luft sehr schnell zerfließt (A.). — Oxydiert sich beim Stehen an der Luft (A.). Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (A.). — $(NH_4)_3CHO_9S_4 + H_2O$. Dünne Blättchen. Leicht löslich in Wasser (A.). — $K_3CHO_9S_4 + 2H_2O$. Krystalle. Löst sich bei 12° in 52 Tln. Wasser, bei 20,5° in 24,3 Tln. (A.). — Die anderen Salze der Säure sind wenig beständig (A.).

Kuppelungsprodukte aus Monothiokohlensäure bezw. Monothio-orthokohlensäure und Halogenwasserstoffen.

Monothiokohlensäure-O-äthylester-chlorid, O-Äthyl-monothiokohlensäure-chlorid $C_3H_5OClS = ClCS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiophosgen und Alkohol (KLASON, *B.* **20**, 2384). — Farblose Flüssigkeit. Kp: ca. 136°. Riecht erstickend und zu Tränen reizend. — Gibt mit Ammoniak Monothiocarbamidsäure-O-äthylester.

Monothiokohlensäure-S-äthylester-chlorid, S-Äthyl-monothiokohlensäure-chlorid $C_3H_5OClS = ClCO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosgen und Mercaptan (SALOMON, *J. pr.* [2] **7**, 253). — Schwach nach Mercaptan riechende farblose Flüssigkeit. Kp: 136°. D^{16}: 1,84. — Liefert mit Kaliumalkoholat Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester und mit Ammoniakgas Monothiocarbamidsäure-S-äthylester.

Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorid, S-Isoamyl-monothiokohlensäure-chlorid $C_6H_{11}OClS = ClCO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man sättigt Isoamylmercaptan mit Phosgen, läßt einige Tage stehen und fraktioniert das Produkt (SCHÖNE, *J. pr.* [2], **30**, 416; **32**, 243). — Unangenehm riechende farblose Flüssigkeit. Kp: 193°. $D^{17,5}$: 1,078. — Bei der Einw. von Ammoniakgas auf das gekühlte Chlorid entsteht Monothiocarbamidsäure-S-isoamylester. Reagiert mit Natriumalkoholat unter Bildung von Monothiokohlensäure-O-äthyl-S-isoamylester. Liefert mit Harnstoff Monothioallophansäure-S-isoamylester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_5H_{11}$.

Thiokohlensäure-dichlorid, Thiophosgen $CSCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 180—200°, neben Schwefelchlorür und anderen Produkten (GUSTAVSON, *B.* **3**, 989). Beim Durchleiten eines Gemenges von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelwasserstoff durch eine glühende Röhre (KOLBE, *A.* **45**, 44). Durch Eintragen von staubförmigem Silber in gekühltes Perchlormethylmercaptan (S. 135) und Destillation des Gemenges aus dem Sandbade (RATHKE, *A.* **167**, 204). Beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid, neben Cyanurchlorid und Perchlormethylmercaptan (JAMES, *Soc.* **51**, 270). — *Darst.* Man destilliert Perchlormethylmercaptan mit Zinn und konz. Salzsäure (KLASON, *B.* **20**, 2380). Man erwärmt 20 Tle. Perchlormethylmercaptan mit 27 Tln. Zinnsalz, 10 Tln. starker Salzsäure und 7 Tln. Wasser im geschlossenen Gefäß 12 Stunden lang auf 30—35° (KERN, SANDOZ, *J.* **1887**, 2545). — Rote, erstickend riechende Flüssigkeit. Kp: 73,5° (KL.); Kp_{736}: 72,8° (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 102). D^{15}: 1,5085 (B., STR.). Raucht an der Luft. n_D: 1,54424 (CARRARA, *G.* **23** II, 15). — Geht im Sonnenlicht in Dithiokohlensäure-S-trichlormethylester-chlorid (S. 215) über (RATHKE, *A.* **167**, 205; *B.* **21**, 2539); ganz reines Thiophosgen scheint sich am Lichte nicht zu verändern (RATHKE, *B.* **21**, 2539; vgl. auch JAMES, *Soc.* **51**, 271). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° nur wenig, unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff (KLASON, *B.* **20**, 2381; BERGREEN, *B.* **21**, 339). Beim Erhitzen mit trocknem Ammoniumchlorid auf 200° (BERGREEN) oder mit Aluminiumchlorid (RATHKE, *B.* **21**, 2543) erfolgt jedoch quantitative Umwandlung in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Absorbiert schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor unter Bildung von Perchlormethylmercaptan (KL.).

Erhitzt man Thiophosgen mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 130—150°, so entsteht Dithiochlorameisensäure-unterchlorigsäure-anhydrid ClCS·SCl (S. 215) (KL.). Thiophosgen wird von Wasser sehr langsam in der Kälte, etwas rascher in der Wärme in Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt (KOLBE, *A.* **45**, 44; BERGREEN). Dieselbe Spaltung erfolgt augenblicklich bei der Einw. von wäßr. Kalilauge und wäßr. Ammoniak (RATHKE, *A.* **167**, 207); daneben entsteht in letzterem Falle Rhodanammonium (R.). Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Thiophosgen, so entstehen Rhodanammonium und Ammoniumchlorid (BERGREEN). Mit neutralem Kaliumsulfit reagiert Thiophosgen heftig unter Bildung von Methylmercaptantrisulfonsäure (S. 134) (R.). — Mit Alkohol entstehen Kohlenoxysulfid und Äthylchlorid neben etwas O-Äthyl-monothiokohlensäurechlorid (KLASON, *B.* **20**, 2384; vgl. auch BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 103 Anm.). Bei der Einw. von Thiophosgen auf Natriumäthylat in Gegenwart von Äther erhielt KLASON O-äthyl-monothiokohlensaures Natrium, BERGREEN dagegen O-Äthyl-monothiokohlensäurechlorid und Monothiokohlensäure-O.O-diäthylester. Mit Äthylmercaptan in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff entsteht Dithiokohlensäureäthylesterchlorid, mit Natriummercaptid in Äther Trithiokohlensäurediäthylester (KL.). Mit primären Aminen reagiert Thiophosgen unter Bildung von Senfölen (RATHKE, *A.* **167**, 218), mit sekundären Aminen entstehen disubstituierte Thiocarbamidsäurechloride (BILLETER, *B.* **20**, 1629; B., STROHL, *B.* **21**, 102). Mit Benzol und Aluminiumchlorid reagiert Thiophosgen analog Phosgen unter Bildung von Thiobenzophenon (BERGREEN, *B.* **21**, 341).

Perchlor-dimethyldisulfid $C_2Cl_6S_2 = CCl_3 \cdot S_2 \cdot CCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Silberstaub auf überschüssiges Perchlormethylmercaptan (KLASON, *B.* **20**, 2379; vgl. RATHKE, *B.* **21**, 2544). — Gelbes dickflüssiges Öl. Siedet im Vakuum unzersetzt bei 135° (KL.). Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen (KL.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Thiophosgen und Perchlormethylmercaptan (KL.). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 170° entsteht Perchlordimethyltrisulfid $CCl_3 \cdot S_3 \cdot CCl_3$ (KL.).

Perchlor-dimethyltrisulfid $C_2Cl_6S_3 = CCl_3 \cdot S_3 \cdot CCl_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Perchlormethylmercaptan $CCl_3 \cdot SCl$ über den Siedepunkt oder beim Erhitzen dieser Verbindung mit Schwefel auf 150—160° (KLASON, *B.* **20**, 2378, 2379). Bei längerem Aufbewahren eines Gemisches von Thiophosgen und Chlorschwefel SCl_2, neben öligen Produkten (RATHKE, *B.* **21**, 2545). Findet sich nach RATHKE (*A.* **167**, 209; *B.* **21**, 2545) unter den Produkten, die bei der Einw. von trocknem Chlor auf jodhaltigen Schwefelkohlenstoff entstehen. Beim Erhitzen von Perchlordimethyldisulfid $CCl_3 \cdot S_2 \cdot CCl_3$ mit Schwefel auf 170° (KL., *B.* **20**, 2380). — Prismen (aus Alkohol). F: 57,4 (R., *A.* **167**, 210). Siedet im Vakuum fast unzersetzt bei 190° (KL.). Sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und in warmem Alkohol (R., *A.* **167**, 210). — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entstehen Thiophosgen, Schwefelchlorür, Tetrachlorkohlenstoff, Perchlormethylmercaptan (R., *A.* **167**, 210) und Schwefelkohlenstoff (KL.).

Perchlormethylmercaptan, Thiocarbonyltetrachlorid, Trichlormethylschwefelchlorid $CCl_4S = CCl_3 \cdot SCl$. *B.* Entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 1 Tl. Jod in 500 Tln. Schwefelkohlenstoff, neben Schwefelchlorür (RATHKE, *A.* **167**, 198). Entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid (JAMES, *Soc.* **51**, 272). Thiophosgen $CSCl_2$ absorbiert schon in der Kälte Chlor unter Bildung von Perchlormethylmercaptan (KLASON, *B.* **20**, 2381; JAMES). — *Darst.* Man leitet 3 Mol.-Gew. Chlor in 1 Mol.-Gew. mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff ein und trennt vom Schwefelchlorür durch fraktionierte Destillation im Vakuum (KLASON, D. R. P. 83124, *B.* **28** Ref., 942). — Hellgelbe, sehr intensiv und unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 146,5—148° (korr.); $D_0^{12,8}$: 1,712 (RATHKE, *A.* **167**, 199); Kp: 149° (geringe Zers.); D^0: 1,722; D^{11}: 1,7049; $D^{17,5}$: 1,6953 (KLASON, *B.* **20**, 2378); D_4^{11}: 1,71785; n_D: 1,54835 (CARRARA, *G.* **23** II, 16). — Zerfällt beim Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelchlorür (R., *B.* **3**, 861; *A.* **167**, 200). Wird durch kalte Salpetersäure (D: 1,2) in Trichlormethansulfochlorid (S. 19) übergeführt (R., *B.* **3**, 860; *A.* **167**, 202). Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thiophosgen reduziert (K., *B.* **20**, 2380). Wird durch Chlor in Gegenwart einer Spur Jod bei gewöhnlicher Temperatur in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelchlorür S_2Cl_2 übergeführt (KL., *B.* **20**, 2378); beim Erwärmen mit Chlor entstehen Tetrachlorkohlenstoff und SCl_2 (JAMES, *Soc.* **51**, 273). Schwefel wirkt bei 150—160° ein und bildet Tetrachlorkohlenstoff, Thiophosgen, Perchlordimethyldisulfid und Perchlordimethyltrisulfid; bei 220° entstehen fast nur Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür (KL., *B.* **20**, 2378). Dieselben Produkte bilden sich beim Erhitzen von Perchlormethylmercaptan über den Siedepunkt (wahrscheinlich erfolgt zunächst Spaltung von CCl_4S in $CCl_4 + S$) (KL., *B.* **20**, 2379). Silberstaub erzeugt mit überschüssigem Perchlormethylmercaptan in der Kälte Perchlordimethyldisulfid $C_2Cl_6S_2$ (KL., *B.* **20**, 2379; vgl. R., *B.* **21**, 2544). Perchlormethylmercaptan zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in Kohlen-

dioxyd, Chlorwasserstoff und Schwefel; dieselbe Zersetzung erfolgt sehr leicht durch Alkalien (R., *B.* **3**, 860; *A.* **167**, 201). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak entsteht außer diesen Produkten noch Rhodanammonium (R., *B.* **3**, 860; *A.* **167**, 201). Mit Kaliumsulfit entsteht methylmercaptantrisulfonsaures Kalium $HS \cdot C(SO_3K)_3$ (ALBRECHT, *A.* **161**, 129; R., *B.* **3**, 861). 1 Mol.-Gew. Perchlormethylmercaptan gibt mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Äther ein Anilid $C_7H_6NCl_3S$ (R., *A.* **167**, 211); analog reagieren o- und p-Toluidin (R., *B.* **19**, 396). Mit 6 Mol.-Gew. Anilin entstehen Triphenylguanidin, Thiocarbanilid und „Thioanilin" $(H_2N \cdot C_6H_4)_2S$ (R., *A.* **167**, 213). Beim Erwärmen von 1 Tl. Perchlormethylmercaptan mit 2 Tln. Dimethylanilin entstehen Krystallviolett (Syst. No. 1865), dessen Leukobase (Syst. No. 1808), die Verbindung $S[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1853a) und andere Produkte (R., *B.* **19**, 397; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 32829; *B.* **18** Ref., 679).

Perbrom-dimethyltrisulfid $C_2Br_6S_3 = CBr_3 \cdot S_3 \cdot CBr_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Schwefelkohlenstoff (HELL, URECH, *B.* **15**, 275; **16**, 1148). Aus Tetrabromkohlenstoff beim Erhitzen mit Schwefel, neben anderen Produkten (v. BARTAL, *B.* **38**, 3070). Aus der Verbindung $CS_2 + 4Br + AlBr_3$ (S. **206**) durch folgeweise Behandlung mit Wasser, Alkohol und Äther und Umkrystallisieren aus Petroläther (W. PLOTNIKOW, Ж. **33**, 94; *C.* **1901 I**, 1193). — *Darst.* Man läßt ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff (1 Mol.-Gew.) und trocknem Brom (4 At.-Gew.) 6—7 Tage lang stehen, destilliert das Produkt in gelinder Wärme und löst den öligen Rückstand in Alkohol (H., U., *B.* **15**, 987). — Wasserhelle Prismen oder Tafeln (aus Äther). Schmilzt bei 123—124° (v. B.), bei 125° unter Rotfärbung; verkohlt bei höherer Temperatur (H., U., *B.* **15**, 276). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Äther, Alkohol, Eisessig, löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Brom (H., U., *B.* **15**, 277). 100 Tle. siedender Alkohol lösen 5,5 Tle. (H., U., *B.* **16**, 1148); 100 Tle. Äther lösen bei 0° 2,35 Tle. und beim Kochen 4,95 Tle. (H., U., *B.* **15**, 277). Löst sich unzersetzt in kochender konz. Schwefelsäure (H., U., *B.* **16**, 1149). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen neben anderen Produkten Tetrabrommethan und die Verbindung $C_9Br_4S_4$ (s. u.) (H., U., *B.* **16**, 1144). Verdünnte Alkalien sind in der Kälte ohne Einw.; beim Erwärmen mit konz. Natronlauge oder Barytwasser unter Luftabschluß entstehen Polysulfid, Carbonat und Bromid, jedoch kein Sulfat (H., U., *B.* **15**, 277). Bei längerem Kochen mit überschüssigem Bleioxyd und Wasser unter Luftzutritt entsteht außer diesen Produkten auch Sulfat (H., U., *B.* **15**, 277). Erhitzt man die Verbindung mit überschüssigem Brom und Wasser längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 100°, so werden Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid, Bromwasserstoff und Schwefelsäure gebildet (H., U., *B.* **15**, 278; **16**, 1148). Zersetzt sich langsam bei längerem Kochen mit Alkohol (H., U., *B.* **16**, 1148). Reagiert leicht mit Phenolen (H., U., *B.* **16**, 1149).

Additionsprodukt von Perbromdimethyltrisulfid mit Methyljodid und Jodoform. F: 120° (BAYER & Co., D. R. P. 97207; *C.* **1898 II**, 524).

Verbindung $C_9Br_4S_4$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Perbromdimethyltrisulfid über den Schmelzpunkt (HELL, URECH, *B.* **16**, 1144). Aus Tetrabromkohlenstoff beim Erhitzen mit Schwefel (v. BARTAL, *B.* **38**, 3068). — Blaues indigoähnliches Pulver mit 2—3 Mol. Wasser (H., U.). Kann nach v. BARTAL durch längeres Erhitzen auf 150° wasserfrei erhalten werden. Ist in wasserfreiem Zustand kaum flüchtig (v. B.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Phenol und in heißer konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, sehr wenig in heißem Anilin (H., U.; v. B.), ziemlich leicht in konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure mit violetter, später in rot übergehender Farbe (v. B.).

Monothiokohlensäureamid, Monothiocarbamidsäure.

Monothiokohlensäure-monoamid, Monothiocarbamidsäure $CH_3ONS = H_2N \cdot CO \cdot SH$ bezw. $H_2N \cdot CS \cdot OH$. Nur in Form von Salzen und Estern bekannt. Säuren scheiden aus den Salzen Kohlenoxysulfid ab (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] **7**, 476). — NH_4CH_2ONS. Zur Konstitution vgl.: FLEISCHER, *B.* **9**, 437, 988; CLAUS, *B.* **9**, 723; K., *J. pr.* [2] **7**, 476; WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 144. *B.* Bei der Einw. von Ammoniakgas auf Kohlenoxysulfid (BERTHELOT, *J.* **1868**, 160). Entsteht auch beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in wäßr. Ammoniak, namentlich bei 0° (SCHMIDT, *B.* **10**, 191). *Darst.* Man sättigt absoluten Alkohol mit trocknem Ammoniakgas und leitet Kohlenoxysulfid ein; das ausgeschiedene Salz muß rasch filtriert und mit Äther gewaschen werden (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] **7**, 474). Farblose Krystalle. Äußerst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (K.). Das trockne Salz färbt sich an der Luft rasch gelb, unter Bildung von Schwefelammonium (K.). Im geschlossenen Rohr bei 130—140° zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Harnstoff (K.). Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn man die wäßr. Lösung des Salzes in der Kälte mit Bleicarbonat oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat schüttelt (rasche Darstellung von Harnstoff) (B.; SCH.). Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in der Kälte entsteht

zunächst Ammoniumcyanat und dann erst Harnstoff (FLEISCHER, *B.* **9**, 438). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht kein Rhodanammonium, sondern nur Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat (K.). Liefert beim Erhitzen mit Äthylbromid im geschlossenen Rohr auf 100° Monothiocarbamidsäure-S-äthylester (F., *B.* **9**, 991). Verhalten gegen Benzaldehyd: MULDER, *A.* **168**. 240. — $HgCH_2ONS$. Unbeständiger Niederschlag (MARCHESINI, *G.* **22** I, 352).

Monothiocarbamidsäure-O-methylester $C_2H_5ONS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Dithiokohlensäure-O-methyl-S-methyl- oder -äthylester mit alkoholischem Ammoniak (SALOMON, *J. pr.* [2] **8**, 115). Neben viel S-Methylester bei der Einw. von überschüssiger konz. Salzsäure auf eine methylalkoholische Lösung von Kaliumrhodanid (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] **16**, 380). — F: 43° (S.). — Lagert sich bei Gegenwart von Methyljodid in Monothiocarbamidsäure-S-methylester um (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 146). Wird durch alkoholisches Kali in Kaliumrhodanid und Methylalkohol zerlegt (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] **10**, 33). Alkoholisches Ammoniak bewirkt im Einschlußrohr bei 100° Spaltung in Methylalkohol und Ammoniumrhodanid (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] **16**, 375, 379; vgl. C., S., *J. pr.* [2] **10**, 33).

Monothiocarbamidsäure-S-methylester $C_2H_5ONS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben wenig O-Methylester beim Versetzen einer kochenden konz. Lösung von Rhodankalium in Methylalkohol mit überschüssiger Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] **16**, 375). Durch Vermischen von Monothiocarbamidsäure-O-methyl- oder -äthylester mit Methyljodid (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 146). — Prismen (aus Äther). F: 95—98° (BL.), 107—108° (WH., BA.). Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol und heißem Wasser (BL.). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° in Methylmercaptan und Harnstoff (BL.). Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entstehen Methylmercaptan, symm. Diphenyl-harnstoff und Ammoniak (BL.; WH., BA.).

N-Acetyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester $C_4H_7O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylthiocarbimid $CH_3\cdot CO\cdot N:CS$ beim Kochen mit Methylalkohol oder aus Monothiocarbamidsäure-O-methylester und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 199). — Krystalle (aus Petroläther). F: 79—80°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform. — Lagert sich in Gegenwart einer äquimolekularen Menge Methyljodid bei 40—45° in den S-Methylester um; dagegen wird es durch Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° nicht verändert. Wird beim Kochen mit Quecksilberoxyd entschwefelt.

N-Acetyl-monothiocarbamidsäure-S-methylester $C_4H_7O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Umlagerung des O-Methylesters (s. o.) bei längerem Stehen mit der äquimolekularen Menge Methyljodid bei 45° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 200). Entsteht auch durch Erhitzen von Monothiocarbamidsäure-S-methylester mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (WH., J.). — Nadeln (aus Benzol). F: 145,5—146°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd nicht entschwefelt.

N-Carbomethoxy-monothiocarbamidsäure-O-methylester $C_4H_7O_3NS = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$ und überschüssigem Methylalkohol in Benzol (DORAN, *Soc.* **79**, 912). — Nadeln. F: 46°.

N-Carbäthoxy-monothiocarbamidsäure-O-methylester $C_5H_9O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$ und Methylalkohol (DORAN, *Soc.* **69**, 334). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65—66°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, sonst leicht löslich.

Monothiocarbamidsäure-O-äthylester, Monothiourethan, „Xanthogenamid" $C_3H_7ONS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak auf Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester (DEBUS, *A.* **75**, 128), Dithiokohlensäure-O-äthyl-S-methylester (CHANCEL, *J.* **1851**, 513), oder auf Dixanthogen $[C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. 214) (DEBUS, *A.* **72**, 11). Entsteht ferner bei der Zersetzung von Dithiokohlensäure-S-carboxy-methyl-O-äthyl-ester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit alkoholischem (BIILMANN, *A.* **348**, 140) oder wäßr. Ammoniak (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 273) neben Äthanthiol-(2)-säure-(1).

Monokline (DEBUS, *A.* **72**, 12) Pyramiden. F: 38° (SALOMON, *J. pr.* [2] **8**, 115; HOLMBERG), 40—41° (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 147). Ziemlich leicht flüchtig (BIILMANN). Ziemlich schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältnis in Alkohol und Äther (D., *A.* **72**, 13). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Mercaptan, Cyansäure und Cyanursäure (D., *A.* **72**, 18). *Mit Cuprichlorid oder salpetriger Säure entsteht ein Oxydationsprodukt* $C_6H_{10}O_2N_2S$ (s. u.) (D., *A.* **82**, 277). Phosphorsäureanhydrid erzeugt Äthylrhodanid (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] **10**, 34). Bei der Einw. von Barytwasser oder alkoholischem Kali ent-

stehen Alkohol und Rhodanwasserstoffsäure (D., *A.* **72**, 17; C., S.). Liefert beim Vermischen mit Methyljodid Monothiocarbamidsäure-S-methylester (S. 137) (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 147). Einw. von 3-Chlor-1-brom-propan: PINKUS, *B.* **26**, 1083. Verbindet sich mit Isovaleraldehyd zu der Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (BISCHOFF, *B.* **7**, 1083).

$4C_3H_7ONS + CuCl$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (DEBUS, *A.* **82**, 270). — $3C_3H_7ONS + CuCl$. Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 111° (ROSENHEIM, STADLER, *Z. a. Ch.* **49**, 7). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther (R., ST.), fast unlöslich in kaltem Wasser (D.). — $2C_3H_7ONS + CuCl$. Farblose Tafeln (aus Alkohol) (D.); weiße Nadeln (aus Benzol) (R., ST.). F: 119° (R., ST.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (D.) und in Benzol, löslich in Äther (R., ST.). — $C_3H_7ONS + CuCl$. Weiße Pyramiden (aus Alkohol). F: 126—127° (R., ST.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol mit brauner Farbe (D.). 0,5 Tle. lösen sich bei 15° in 100 Tln. Alkohol, 0,3 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Benzol, löslich in Aceton und Äther (R., ST.). — $3C_3H_7ONS + CuBr$. Platten (aus Benzol). F: 94—95° (R., ST.). — $C_3H_7ONS + CuBr$. Mikroskopische Prismen. Zersetzlich (R., ST.). — $3C_3H_7ONS + CuI$. Blätter (D.; R., ST.). — $2C_3H_7ONS + CuI$. Prismatische Nadeln. F: 118° (R., ST.). Löslich in Benzol (R., ST.) und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (D.). — $C_3H_7ONS + CuI$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Benzol (R., ST.). — $4C_3H_7ONS + PtCl_2 + C_2H_6O$. Gelbe monokline (KURNAKOW, Ж. **25**, 615; *J.* **1894**, 1211) Pyramiden (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $4C_3H_7ONS + PtCl_2 + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (K.; D., *A.* **72**, 15). Unlöslich in Alkohol, Äther, Wasser (D.).

Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2S$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angerührtes Xanthogenamid (DEBUS, *A.* **82**, 277). Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Xanthogenamid mit Cuprichlorid (D.). — Weiße Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Alkohol, Ammoniak und Schwefel. Gibt keine Fällungen mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat.

Monothiocarbamidsäure-S-äthylester, Monothiourethan $C_3H_7ONS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in Monothiokohlensäure-S-äthylester-chlorid $ClOC\cdot S\cdot C_2H_5$ (SALOMON, *J. pr.* [2] **7**, 256). Aus monothiocarbamidsaurem Ammonium und Äthylbromid im Einschlußrohr bei 100° (FLEISCHER, *B.* **9**, 991). Aus Monothiocarbamidsäure-O-äthylester durch Erwärmen mit Äthyljodid (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 148). Bei längerem Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Äthylrhodanid in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* **14**, 1083). Entsteht auch in geringer Menge bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak auf Dithiokohlensäure-S.S-diäthylester $CO(S\cdot C_2H_5)_2$ (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] **10**, 32) und bei der Einw. von überschüssiger Salzsäure auf eine siedende alkoholische Rhodankaliumlösung (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] **16**, 372). — Blättrige Tafeln. F: 102° (P.), 107—108° (WH., BA.), 108° (F.), 107—109° (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] **10**, 37). Sublimiert zum Teil unzersetzt (P.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem, in Alkohol und Äther (S.; F.); nach PINNER schwer löslich in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° glatt in Mercaptan und Cyanursäure (P.). Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd entsteht Äthylrhodanid (C., S.). Durch alkoholisches Ammoniak wird der Ester in Harnstoff und Mercaptan übergeführt; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Ammoniak und Mercaptan (S.). Gibt mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid weiße Niederschläge (C., S.).

Isoamyliden-bis-[monothiocarbamidsäure-O-äthylester] $C_{11}H_{22}O_2N_2S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Monothiocarbamidsäure-O-äthylester in Gegenwart von etwas Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 1083). — Blättchen. F: 108°. Wenig löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniak und Cyansäure. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Monothiocarbamidsäure-O-äthylester und Isovaleraldehyd gespalten.

N-Acetyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_5H_9O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetyl-thiocarbimid $CH_3\cdot CO\cdot N{:}CS$ und Alkohol in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 200). Aus Monothiocarbamidsäure-O-äthylester und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (WH., J.). — Prismen (aus Wasser). F: 100—101°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. — Lagert sich nicht mit Äthyljodid zum S-Äthylester um.

N-Isovaleryl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_8H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus rohem Isovalerylthiocarbimid $C_4H_9\cdot CO\cdot N{:}CS$ in Benzol und Alkohol (DIXON, *Soc.* **67**, 1045). — Prismen (aus Aceton). F: 54—56°. Äußerst löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Wasser.

Succinyl-bis-[monothiocarbamidsäure-O-äthylester] $C_{10}H_{16}O_4N_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stündigem Stehen einer Benzollösung

von Succinyl-bis-thiocarbimid $[SC:N\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ mit überschüssigem absolutem Alkohol (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 571). — Dicke Prismen (aus Alkohol). F: 166—167° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol.

N-Carbomethoxy-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_5H_9O_3NS = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid $CH_3\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$ in Benzol und überschüssigem Alkohol (DORAN, *Soc.* **79**, 912). — Nadeln. F: 83°.

N-Carbäthoxy-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_6H_{11}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Vermischen äquivalenter Mengen Ammoniumrhodanid und Chlorameisensäureäthylester mit dem gleichen Gewicht absolutem Alkohol (DELITSCH, *J. pr.* [2] **10**, 118; vgl. HENRY, *J. pr.* [2] **9**, 464). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 43—44° (D.), 44° (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 377). Kp: 170—180° (Zers.) (D.); Kp_{13}: 135° (WH., S.). Mit Wasserdämpfen unter partieller Zersetzung flüchtig (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (D.). Die alkoholische Lösung des Esters reagiert deutlich sauer (D.). — Bei der Einw. von konz. wäßr. Kalilauge oder alkoholischem Ammoniak entstehen Kohlensäure, Rhodanwasserstoffsäure und Alkohol (D.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° entsteht Äthoxy-phenyl-triazolon $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ N(C_6H_5)-N \end{matrix}$ (WH., S.). — $KC_6H_{10}O_3NS$. *B.* Auf Zusatz von verdünnter alkoholischer Kalilauge zu der alkoholischen Lösung des Esters (D.). Blättchen (aus heißem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. Aus der wäßr. Lösung fällen Säuren den unveränderten Ester.

Monothiokohlensäure-S-äthylester-ureid, Monothioallophansäure-S-äthylester $C_4H_8O_2N_2S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Monothiokohlensäure-S-äthylester-chlorid $ClOC\cdot S\cdot C_2H_5$ mit Harnstoff auf 80—90° (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] **7**, 477). — Krystallpulver oder perlmutterglänzende Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° in Mercaptan und Biuret. Wird von Baryt in Mercaptan und Allophansäure zerlegt. Mit Anilin entstehen Mercaptan und Diphenylbiuret.

N-Carbäthoxy-monothiocarbamidsäure-O-propylester $C_7H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$ und Propylalkohol (DORAN, *Soc.* **69**, 334). — Gelbe Prismen. F: 31—32°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Monothiocarbamidsäure-S-isopropylester $C_4H_9ONS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Monothiocarbamidsäure-O-isoamylester mit Isopropyljodid (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 149). — Platten. F: 125°.

Monothiocarbamidsäure-O-isobutylester $C_5H_{11}ONS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Bis-isobutylxanthogen $[C_4H_9\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. 214) und alkoholischem Ammoniak (MYLIUS, *B.* **5**, 976). Entsteht auch neben dem isomeren Ester $H_2N\cdot CO\cdot S\cdot C_4H_9$ bei der Einw. einer konz. wäßr. Kaliumrhodanid-Lösung auf mit Chlorwasserstoff gesättigten Isobutylalkohol (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] **16**, 380). Aus Dithiokohlensäure-S-äthyl-O-isobutylester und alkoholischem Ammoniak (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 149). — Platten (aus Wasser). F: 36° (M.), 51—53° (WH., BA.). — Zerfällt bei der Destillation größtenteils in Isobutylmercaptan und Cyansäure (M.). Gibt mit Silbernitrat in verdünnter alkoholischer Lösung einen weißen, bald schwarz werdenden Niederschlag (WH., BA.).

Monothiocarbamidsäure-S-isobutylester $C_5H_{11}ONS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen des O-Isobutylesters mit Isobutyljodid auf 120° (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 150). — Weiße Platten (aus Wasser). F: 102—103°. Ziemlich leicht löslich, außer in kaltem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt mit Silbernitrat in verdünnter alkoholischer Lösung einen weißen, beständigen Niederschlag.

N-Carbäthoxy-monothiocarbamidsäure-O-isobutylester $C_8H_{15}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$ und Isobutylalkohol (DORAN, *Soc.* **69**, 334). — Bleibt bei —8° flüssig. Leicht löslich, außer in Wasser.

Monothiocarbamidsäure-O-isoamylester $C_6H_{13}ONS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $[C_5H_{11}\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (Syst. No. 218) und konz. wäßr. Ammoniak (JOHNSON, *A.* **84**, 337). — Ölig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Isoamylmercaptan und Cyanursäure. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Ammoniak, Rhodanwasserstoffsäure und Isoamylalkohol. — $C_6H_{13}ONS + 2HgCl_2$. Weiße Krystalle (aus heißem Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Wird von Wasser allmählich zersetzt.

Monothiocarbamidsäure-S-isoamylester $C_6H_{13}ONS = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorid $ClOC \cdot S \cdot C_5H_{11}$ unter Kühlung (SCHÖNE, *J. pr.* [2] **32**, 247). Durch mehrstündiges Erhitzen des O-Isoamylesters mit Isoamyljodid auf 120—130° (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 150). — Glimmerähnliche Platten (aus Wasser). F: 107° (SCH.), 112—113° (WH., B.). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther (SCH.). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Ammoniak, Kohlendioxyd und Isoamylmercaptan (SCH.). Mit alkoholischem Ammoniak entstehen Isoamylmercaptan und Harnstoff (SCH.). Beim Erhitzen mit Anilin wird symm. Diphenyl-harnstoff gebildet (SCH.).

Monothiokohlensäure-S-isoamylester-ureid, Monothioallophansäure-S-isoamylester $C_7H_{14}O_2N_2S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorid $ClOC \cdot S \cdot C_5H_{11}$ mit Harnstoff auf dem Wasserbade (SCHÖNE, *J. pr.* [2] **32**, 251). — Nadeln. F: 176°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird von alkoholischem Ammoniak in Biuret und Isoamylmercaptan zerlegt. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in Kohlendioxyd, Harnstoff und Isoamylmercaptan.

N-Acetyl-monothioallophansäure-S-isoamylester $C_9H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thioallophansäure-S-isoamylester und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° (SCHÖNE, *J. pr.* [2] **32**, 253). — Nadeln (aus Benzol). F: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Bis-monothiocarbamidsäure-S.S'-äthylenester, Glykol-S.S'-bis-monothiocarbamat $C_4H_8O_2N_2S_2 = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Monothiocarbamidsäure-O-äthylester und Äthylenbromid durch 3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad, neben Monothiocarbamidsäure-S-äthylester und Äthylbromid (WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 143, 151). — Krystallinisches Pulver. F: 231—232° (WH., JOHNSON, *Am.* **24**, 204). Sehr wenig löslich (WH., B.).

Bis-monothiocarbamidsäure-S.S'-trimethylenester $C_5H_{10}O_2N_2S_2 = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Monothiocarbamidsäure-O-äthylester und Trimethylenbromid auf dem Wasserbade (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 204). — Platten (aus heißem Wasser). F: 177—179°.

Bis-monothiocarbamidsäure-S.S'-methylenester $C_3H_6O_2N_2S_2 = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Monothiocarbamidsäure-O-äthylester beim Erwärmen mit Methylenjodid auf dem Wasserbade (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 204). — Krystalle (aus Wasser). F: 168—170°.

Monothiokohlensäure-S-äthylester-amidbromid, Äthylthio-ameisensäure-amidbromid $C_3H_7NBr_2S = H_2N \cdot CBr_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten trocknen Bromwasserstoffs in Äthylrhodanid unter Eiskühlung (HENRY, *J.* **1868**, 652). — Farblose Krystalle. Unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Wasser sofort unter Bildung von Äthylrhodanid gespalten.

Monothiokohlensäure-S-isoamylester-amidbromid, Isoamylthio-ameisensäure-amidbromid $C_6H_{13}NBr_2S = H_2N \cdot CBr_2 \cdot S \cdot C_5H_{11}$. Bildung und Eigenschaften wie bei der vorhergehenden Verbindung (HENRY, *J.* **1868**, 652).

Thiokohlensäureimid (Thiocarbimid), Thiokohlensäurenitril.

Thiokohlensäurenitril, Thiocyansäure, Rhodanwasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure $CHNS = HS \cdot C \vdots N$. Zur Konstitution vgl. PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 669.

Vorkommen der Rhodanwasserstoffsäure bezw. ihrer Salze.

Vorkommen. Kleine Mengen von Rhodanwasserstoff bezw. Rhodaniden finden sich in zahlreichen Organen und Flüssigkeiten des menschlichen, tierischen (Säugetiere: vgl. GSCHEIDLEN, *J.* **1877**, 1001; Frösche, Fische: vgl. POLLACCI, *C.* **1904** I, 1070) und pflanzlichen (Samen der Hülsenfrüchte: vgl. POLLACCI, *C.* **1904** I, 1070) Organismus, so z. B.: Im Speichel (LONGET, *C. r.* **42**, 481; GSCHEIDLEN, *J.* **1877**, 1002; KELLING, *H.* **18**, 401; GROBER, *C.* **1901** I, 839; A. MAYER, *C.* **1904** I, 824; POLLACCI, *C.* **1904** I, 1070; II, 478; **1908** I, 1576; vgl. MUNK, *J.* **1895**, 1489; JÜRGENS, *C.* **1901** II, 1027; weitere Literatur bei KRÜGER, *Z. B.* **37**, 7), und zwar enthält der Speichel der Raucher 2—3 mal soviel Rhodanide als der der Nichtraucher (KRÜGER, *Z. B.* **37**, 6); vgl. dazu über Rhodangehalt des Tabakrauchs

Tóth, *Ch. Z.* **33**, 1301. Im Harn (Munk, *B.* **9**, 1799; *Fr.* **16**, 509; *J.* **1876**, 932; **1878**, 1001; Gscheidlen, *J.* **1877**, 1001; A. Mayer, *C.* **1904** I, 824; Pollacci, *C.* **1904** I, 1070; Pozzi, *C.* **1904** II, 371, 619; vgl. dazu Archetti, *C.* **1904** I, 1406; II, 318, 371, 796). Im Magensaft (Nencki, *B.* **28**, 1318; N., Sieber, *H.* **32**, 308; Pollacci, *C.* **1904** I, 1070; vgl. Kelling, *H.* **18**, 397) und in anderen Teilen des Verdauungsapparates (Pollacci, *C.* **1904** I, 1070; Edinger, Clemens, *C.* **1906** II, 1076). Im Blut (Leared, *J.* **1869**, 928; Pollacci, *C.* **1904** I, 1070; de Souza, *C.* **1907** I, 1443). Im Nasensekret (Muck, *C.* **1900** II, 1157). In der Milch (Pollacci, *C.* **1904** I, 1070; vgl. Musso, *B.* **11**, 154), im Eiweiß, im Gehirn, in Muskeln und Sehnen (Pollacci, *C.* **1904** I, 1070). — Über den Ursprung des Rhodanwasserstoffs im tierischen Organismus vgl. Bruylants, *C.* **1888**, 529. Siehe auch unten bei Bildung.

Bildung der Rhodanwasserstoffsäure bezw. ihrer Salze.

Rhodanide entstehen aus Cyaniden und Schwefel bezw. Schwefel abgebenden Körpern: Aus Kaliumcyanid und Schwefel in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (wobei der Zutritt von Luft auszuschließen ist) (Skey, *Chem. N.* **27**, 179; *J.* **1873**, 295) oder beim Erwärmen (Porret, *Gilberts Annalen der Physik* **53**, 186; Wiggers, *A.* **29**, 319). Durch Kochen einer wäßr. Lösung von Kaliumferrocyanid mit Schwefel (vorteilhaft unter Zusatz von Pottasche) (Löwe, *J. pr.* [1] **60**, 478; *J.* **1853**, 407). Durch Schmelzen von Kaliumcyanid (Babcock, *Chem. N.* **14**, 110; *Z.* **1866**, 666) oder Kaliumferrocyanid (Berzelius, *Berzelius' Jahresberichte* **1**, 48) mit Schwefel; durch Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit Schwefel und Pottasche (Liebig, *A.* **50**, 349; **51**, 288; Henneberg, *A.* **73**, 229); durch Schmelzen von Quecksilbercyanid mit Schwefel und Ätzkali (Artus, *J. pr.* [1] **8**, 252; Böttger, *J. pr.* [1] **10**, 64). Durch Kochen von Kaliumferrocyanid (Löwe) oder Berlinerblau (Porret) in Wasser mit Schwefelkalium; beim Erwärmen einer mit Ammoniak versetzten konz. Lösung von Blausäure mit Schwefelammonium und Schwefel bezw. mit Ammoniumpolysulfid (Liebig, *A.* **61**, 126, 127); aus Kaliumcyanid und Kaliumpolysulfid in Wasser (Joannis, *A. ch.* [5] **26**, 534). Durch Behandlung von Cyaniden mit Thiosulfaten (Löwe, *J.* **1857**, 273; Froehde, *Ann. d. Physik* **119**, 318, 322; v. Pechmann, Manck, *B.* **28**, 2377; Dobbin, *Chem. N.* **77**, 131), sowie mit Tetrathionat (Gutmann, *B.* **39**, 510). Auch Cystin, sowie Eiweißkörper (s. auch unten Bildung im Organismus) vermögen die Schwefelanlagerung an Cyanid zu bewirken (Pascheles, *C.* **1894** II, 797). Ähnlich entsteht aus Dicyan beim Leiten über erhitztes Kaliumpolysulfid Rhodankalium (Wöhler, *Ann. d. Physik* **3**, 181). Beim Leiten von Schwefelwasserstoff über erhitztes Kaliumcyanat wird Kaliumrhodanid gebildet (Jacquemin, *J.* **1860**, 239). — Beim Erhitzen von tierischer (Stickstoff enthaltender) Kohle mit Schwefelkalium oder Kaliumsulfat auf Rotglut wurde Rhodanid erhalten (Porret). Die meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, sowie viele stickstoffhaltige, mit Kohle oder Pottasche gemengte anorganische Verbindungen geben mit Kaliumpolysulfid bei Rotglut Rhodanid (Aufschläger, *Fr.* **35**, 315, 317; vgl. Flach, *J.* **1863**, 747). — Rhodanid bildet sich auch beim Leiten eines Gemenges von Salpetrigsäureanhydrid und Kohlendioxyd über rotglühendes Kaliumpolysulfid (Aufschläger). Spuren von Rhodanid wurden erhalten beim Erhitzen eines Gemenges von Kohle (bezw. Kohle und Pottasche) und Kaliumsulfat im Stickstoffstrom auf Rotglut (Erdmann, Marchand, *J. pr.* [1] **26**, 414; Aufschläger). Rhodanid entsteht, wenn ein Gemisch von Kohle und Bariumcarbonat bei 1000° der Einw. von Stickstoff und schwefliger Säure ausgesetzt wird (Finlay, D. R. P. 91893; *C.* **1897** II, 454). Etwas Ammoniumrhodanid bildet sich neben viel Ammoniumsulfat bei der Elektrolyse einer Lösung von Ammoniumhydrosulfid unter Anwendung von Kohleelektroden (Millot, *Bl.* [2] **46**, 246). — Rhodanide entstehen ferner aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak (vgl. auch Laurent, *A. ch.* [3] **22**, 103; *J.* **1847/48**, 586; van Zouteveen, *C.* **1870**, 821) in Alkohol (Zeise, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 100, 103, 104; Debus, *A.* **73**, 26; Schlagdenhauffen, *J.* **1858**, 87; Millon, *J.* **1860**, 237) (s. auch unter Darstellung) oder in Wasser (Zeise, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 171; Tscherniac, Günzburg, D. R. P. 3199; *J.* **1878**, 1123; *B.* **12**, 140), unter Zusatz von Kalk, Magnesia und anderen Basen (British Cyanides Co., D. R. P. 81116; *B.* **28** Ref., 667; Conroy, *C.* **1896** I, 694; Albright, Hood, D. R. P. 85492; *B.* **29** Ref., 314), von Sulfiden (British Cyanides Co., D. R. P. 81116; *B.* **28** Ref., 667; vgl. auch Gélis, *J.* **1861**, 340; Payen, *J.* **1863**, 746) oder Hydrosulfiden bei Gegenwart von Ammoniumdisulfit (Goldberg, Siepermann, D. R. P. 87813; *B.* **29** Ref., 744), von Sulfiten oder Thiosulfaten der Alkalien oder Erdalkalien (Goldberg, Siepermann, D. R. P. 83454; *J.* **1895**, 1488), von Basen (z. B. Kalk) und Oxydationsmitteln (z. B. Braunstein) (Hood, Salamon, D. R. P. 72644; *B.* **27** Ref., 281). Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Natriumamid (Beilstein, Geuther, *A.* **108**, 92). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol.-Gew. Nitrit und 2 Mol.-Gew. Schwefelwasserstoff auf 150° (Goerlich, Wichmann, D. R. P. 89811; *C.* **1897** I, 528). Dithiocarbamidsäure $H_2N \cdot CS \cdot SH$ und ihre Salze zersetzen sich leicht zu Rhodanverbindungen (Zeise, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 178, 182; *Berzelius' Jahresberichte* **4**, 99; Debus, *A.* **73**, 27; vgl.

VAN ZOUTEVEEN, *C.* **1870**, 821). Über die Bildung von Ammoniumrhodanid aus Ammoniumtrithiocarbonat: vgl. ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 110; GÉLIS, *J.* **1861**, 341; PAYEN, *J.* **1863**, 746; WARREN, *Chem. N.* **62**, 252; s. auch VAN ZOUTEVEEN, *C.* **1870**, 821).

Rhodanwasserstoffsäure bildet sich auch im Organismus bei Verfütterung von Cyanwasserstoff und von aliphatischen Nitrilen (LANG, *C.* **1894** II, 796; DE SOUZA, *C.* **1907** I, 1443; vgl. auch POLLAK, *B. Ph. P.* **2**, 433), von Glykokoll, Kreatin usw. (WILLANEN, *C.* **1906** II, 619); der für diesen Übergang notwendige Schwefel wird hierbei von den Eiweißstoffen geliefert, die auch losgetrennt vom lebenden Organismus Cyanide in Rhodanide überzuführen vermögen (PASCHELES, *C.* **1894** II, 797).

Darstellung von Salzen der Rhodanwasserstoffsäure.

Man läßt ein Gemisch von 600 g 95%igem Alkohol, 800 g Ammoniak (D: 0,912) und 350—400 g Schwefelkohlenstoff (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] **27**, 518) mehrere Tage stehen, dampft die erhaltene dunkelbraune Lösung ein, bis sie farblos geworden ist, und filtriert heiß vom ausgeschiedenen Schwefel ab; beim Erkalten krystallisiert Ammoniumrhodanid [280 g (SCHULZE)] aus, das noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert wird (CLAUS, *A.* **179**, 112; vgl. MILLON, *J.* **1860**, 237) (s. auch bei Bildung). — Ammoniumrhodanid entsteht auch in quantitativer Ausbeute bei etwa 4-stündigem Erhitzen von 16,2 g Schwefelkohlenstoff, 21 g Ammoniumcarbonat und etwa 40 g Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade (INGHILLERI, *G.* **39** I, 638).

Technische Darstellung:

Rhodanid tritt als Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation auf, und zwar in geringer Menge im Gaswasser, in größerer in der erschöpften Gasreinigungsmasse der trocknen Reiniger, die vornehmlich als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung von Rhodaniden dient. Man laugt z. B. das in ihr enthaltene Ammoniumrhodanid mit Wasser aus, erhitzt die Lösung zur Entfernung von beigemengtem Ammoniumsulfat mit Kalk, behandelt die eingedampfte Lösung des gebildeten Calciumrhodanids mit Ammoniumcarbonat, trennt vom gefällten Calciumcarbonat und gewinnt aus der Lösung das Ammoniumrhodanid durch Krystallisation; oder man versetzt die Lösung von Calciumrhodanid (s. o.) mit Kupfersulfat, filtriert vom abgeschiedenen Calciumsulfat ab und leitet schweflige Säure ein, wodurch Kupferrhodanür ausfällt, aus dem dann durch Umsetzung mit Bariumsulfid Bariumrhodanid erhalten wird (vgl. BÖSSNER, Die Verwertung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen auf Blutlaugensalz, Ammoniak- und Rhodanverbindungen [Leipzig und Wien 1902], S. 37, 41, 42, 73). Weiteres über die technische Gewinnung von Rhodaniden aus den Gasreinigungsapparaten s. bei LUNGE, KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 5. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1912], S. 421 ff.

Herstellung freier Rhodanwasserstoffsäure.

Eine verdünnte wäßr. Lösung von freier Rhodanwasserstoffsäure erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Suspension von Mercurirhodanid (HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 468; JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 539; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 288 Anm.; vgl. KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 405). Analog aus Bleirhodanid und Schwefelwasserstoff (ZIMMERMANN, *A.* **204**, 226). Durch Zersetzung von Bariumrhodanid mit der berechneten Menge Schwefelsäure (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 405; GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 365 Anm.). Eine reine wäßr. Rhodanwasserstoffsäurelösung bekommt man auch, wenn man 100 Tle. grob gepulvertes Ammoniumrhodanid in einem kalten Gemisch aus 65 Tln. konz. Schwefelsäure und 100 Tln. Wasser löst, aus der Lösung mit $^3/_4$ ihres Volumens Amylalkohol die freie Rhodanwasserstoffsäure extrahiert und der amylalkoholischen Lösung durch zweimaliges Ausschütteln mit dem gleichen Volumen Wasser die Rhodanwasserstoffsäure entzieht (STOKES, CAIN, *Am. Soc.* **29**, 443). Um eine sehr starke Rhodanwasserstoffsäurelösung zu erhalten, versetzt man eine stark abgekühlte Lösung von Kaliumrhodanid mit der berechneten Menge stark abgekühlter konz. Salzsäure und destilliert die Lösung im Vakuum bei höchstens 40 mm Druck (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 405). — Über die Herstellung einer ätherischen Lösung von Rhodanwasserstoffsäure vgl. PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 667; s. auch KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 407. — Zur Gewinnung von wasserfreier Rhodanwasserstoffsäure mischt man in einem Fraktionierkolben von ca. 200 ccm Inhalt 20 g durch Schmelzen entwässertes, gepulvertes Kaliumrhodanid mit etwa gleich viel Phosphorsäureanhydrid und läßt in einer Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von etwa 40—60 mm tropfenweise konz. Schwefelsäure unter Schütteln in den mit Eis gekühlten Kolben einlaufen; in der (ohne Kühler angesetzten) in einem Dewargefäß mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage verdichten sich die übergehenden Dämpfe (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **40**, 2167; vgl. dazu PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 669). Über frühere Versuche, wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure zu erhalten, vgl.: WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **69**, 272; HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 469; KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 403.

Eigenschaften der Rhodanwasserstoffsäure.

Rhodanwasserstoff ist ein Gas, das sich bei starker Kühlung zu einer weißen, trocknen, ätzend riechenden Krystallmasse kondensiert, die bei 0° im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden haltbar ist und bei ca. + 5° schnell unter allmählicher Gelbfärbung schmilzt (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **40**, 2168). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in jedem Verhältnis in Wasser (R., L.). Die wäßr. Lösung ist um so haltbarer, je verdünnter sie ist; beständig ist sie nur, wenn ihr Gehalt an Rhodanwasserstoffsäure 5% nicht übersteigt (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 405; vgl. VÖLCKEL, *A.* **43**, 83; HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 469). Eine 20%ige Lösung hält sich nur einige Zeit in Kältemischung, riecht erstickend und gibt mit Ammoniak starke Nebel (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 406). — Bildungs- und Neutralisations-wärme der Rhodanwasserstoffsäure: JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 539. — Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Die Rhodanwasserstoffsäure gehört nach ihrem elektrischen Leitvermögen, sowie nach dem Einfluß, den sie auf die Verseifung des Methylacetats ausübt, zu den stärksten Säuren, sie kommt den Halogenwasserstoffsäuren ganz nahe (OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 305). Silberrhodanid, Quecksilberrhodanid (VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **58**, 140), Bleirhodanid und Kupferrhodanid (JAMIESON, *A.* **58**, 264; vgl. VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **58**, 140; **65**, 312) werden durch Schwefelwasserstoff vollständig in Sulfide umgewandelt.

Verhalten von Rhodanwasserstoffsäure und ihren Salzen.

Selbstzersetzung, Einwirkung von Hitze:

Feste Rhodanwasserstoffsäure geht etwas über 0° in eine gelbliche Schmelze über, die bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäß innerhalb 10—15 Minuten tief rot wird und dann plötzlich unter starker Wärmeentwicklung zu feinen gelben Nadeln erstarrt (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **40**, 2168; vgl.: WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **69**, 273; HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 470; KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 403; **38**, 383; s. auch S. **145** Einw. von Chlorwasserstoff auf Rhodanide). In konz. wäßr. Lösung zersetzt sich Rhodanwasserstoffsäure unter Bildung von Blausäure, Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff) $\begin{matrix} SC\cdot S\cdot S \\ NH{-}C{:}NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (VÖLCKEL, *A.* **43**, 83; HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 468; KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 406; **36**, 57, 58; **38**, 368, 372; vgl. HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 271) und N-Cyan-dithiocarbamidsäure (Dithiocyansäure) NC·NH·CS·SH (KLASON, *J. pr.* [2] **38**, 368; STOKES, CAIN, *Am. Soc.* **29**, 445; vgl. HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 268). — Über Umlagerung und Zersetzungen, welchen Ammoniumrhodanid beim Erhitzen unterliegt, s. bei diesem, S. **150**. Kaliumrhodanid zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum, im Kohlenoxyd- oder im Stickstoff-Strom selbst bei heller Rotglut nur in ganz geringem Betrage (MILBAUER, *Z. a. Ch.* **49**, 47, 48, 49). Über Einw. von Hitze auf Kaliumrhodanid vgl. auch PATERNÒ, MAZZUCCHELLI, *G.* **38** I, 138. Die meisten Rhodanmetalle zerfallen beim Erhitzen in Stickstoff, Cyan, Schwefelkohlenstoff und Metallsulfid (WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **69**, 272; MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 69 ff.; VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **63**, 108).

Einwirkung von Halogenen und Oxydationsmitteln, Elektrolyse:

Trockne Alkali- oder Erdalkali-rhodanide geben bei Behandlung mit trocknen Halogenen (Chlor, Brom resp. Schwefelbromür S_2Br_2), am besten in äquivalenter Menge und bei 150° bis 180°, ein Schwefelcyanprodukt $(CNS)_x$, das durch Alkalien unter reichlicher Bildung des gelben Farbstoffes Kanarin $(C_8H_6ON_8S_7)_x$ (S. 170) und eines gelben nichtfärbenden Körpers $(C_3H_4ON_4S_2)_x$ (?) (S. 171) zersetzt wird (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **15**, 548; *A.* **10**, 6; GOLDBERG, SIEPERMANN, FLEMMING, D.R.P. 101804; *Frdl.* **5**, 651; GOLDBERG, *J. pr.* [2] **63**, 44, 465; **64**, 176, 452, 466). Dagegen liefern wäßr. Rhodanidlösungen bei Behandlung mit denselben Halogenen (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **15**, 553; *A.* **10**, 4; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 42, 467, 485 ff.; **64**, 467), sowie auch mit manchen organischen Bromiden [wie 2.3-Dibrom-butan, Dibromhydrozimtsäuremethylester $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$ usw. (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 441, 447)] oder mit anderen Oxydationsmitteln in neutraler oder saurer Lösung (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 485) [wie Wasserstoffsuperoxyd (HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 500; GOL., *J. pr.* [2] **64**, 166, 467; TARUGI, *G.* **32** II, 509), Salpetersäure (WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **69**, 275; LIEBIG, *Ann. d. Physik* **15**, 552; *A.* **10**, 4; VÖLCKEL, *A.* **43**, 75, 95; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 42, 467, 493 ff., **64**, 467), Kaliumchlorat und Salzsäure (WÖHLER; MILLER, D. R. P. 32356; *Frdl.* **1**, 565; PROCHOROW, MILLER, *D.* **253**, 130; H. SCHMID, *D.* **251**, 42; MARKOWNIKOW, Ж. **16**, 380; *B.* **17** Ref. 279; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 42, 467, 477), Persulfat (PAWLEWSKI, *B.* **33**, 3164; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 42; **64**, 168, 467; vgl. 470)], aber nicht mit Oxydationsmitteln in alkalischer Lösung (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 485), neben wasserlöslichen Produkten (Blausäure, Ammoniak, Schwefelsäure, evtl. Isopersulfocyansäure) und evtl. freiem Schwefel (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 45, 46, 487 ff.; **64**, 169, 170, 173, 468; vgl. LINNEMANN, *A.* **120**, 42) ein Produkt, das „Pseudoschwefelcyan"[1])

[1]) In der Literatur wurden vielfach die Begriffe „Pseudoschwefelcyan" und Kanarin (S. 170) nicht richtig unterschieden.

[auch „Persulfocyan" (H. SCHMID, *D.* **251**, 41; GOPPELSRÖDER, *D.* **254**, 83; *B.* **17** Ref., 522)] genannt wird, ein wasserstoff- und sauerstoffhaltiges (PARNELL, *A.* **39**, 198; VÖLCKEL, *A.* **43**, 87; **89**, 125; JAMIESON, *A.* **59**, 340; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 45, 468, 486 ff.; **64**, 167 ff., 170, 470; vgl. LAURENT, GERHARDT, *C. r.* **22**, 460; *A. ch.* [3] **19**, 99; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 47; **64**, 171) Gemenge (LIEBIG, *A.* **50**, 339; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 46; **64**, 171, 467) darstellt und bei Behandlung mit Alkalien nur geringe Mengen Kanarin (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 41, 478 ff., 484 ff.; **64**, 168, 175, 468) neben größeren Mengen eines [dem S. 143 erwähnten ähnlichen aber nicht gleichen (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 468)] gelben, nichtfärbenden Körpers (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 41, 478 ff., 486 ff.; **64**, 168, 174, 468) gibt. Wahrscheinlich beruht in diesem Falle die Bildung des Kanarins darauf, daß das „Pseudoschwefelcyan" eine gewisse Menge des eigentlichen Schwefelcyanprodukts $(CNS)_x$ (S. 143) enthält (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 469). In ähnlicher Weise wie durch die angeführten Oxydationsmittel werden Rhodanide in wäßr. Lösung durch Elektrolyse (unter Benutzung von Platinelektroden) verändert (WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **69**, 275; BUNGE, *B.* **3**, 297; LIDOW, Ж. **16**, 271; *B.* **17** Ref., 252; GOPPELSRÖDER, *D.* **254**, 83; *B.* **17** Ref., 522); jedoch soll hierbei nach GOPPELSRÖDER direkt ein gelber Farbstoff entstehen, der von LIDOW und von GOPPELSRÖDER für Kanarin gehalten wurde, während sich nach GOLDBERG (*J. pr.* [2] **63**, 474; **64**, 470) auch hier zunächst „Pseudoschwefelcyan" und erst bei evtl. Nachbehandlung mit Alkali daraus Kanarin bilden dürfte. Über den ähnlichen Verlauf der Elektrolyse einer Lösung von Kaliumrhodanid in Aceton vgl. LEVI, VOGHERA, *G.* **35** I, 285. Bei energischerer Einw. von Oxydationsmitteln auf Rhodanwasserstoffsäure bezw. Rhodanide treten meist Schwefelsäure und Blausäure (bezw. in alkalischer Lösung Cyansäure, in Gegenwart von Halogen Halogencyan) als alleinige Reaktionsprodukte auf. Quantitativ wurde diese Oxydation durchgeführt mit Salpetersäure (BORCHERS, *B.* **14**, 1587; ALT, *B.* **22**, 3258; vgl. United Alcali Company, D. R. P. 97896; *C.* **1898** II, 837; CONROY, *C.* **1899** II, 233), mit der bei der Elektrolyse von Chloriden gewonnenen Chlorlauge (DUBOSC, *C.* **1904** I, 1035), mit Brom (GROSSMANN, HÖLTER, *Ch. Z.* **33**, 348), mit Natriumhypobromit (RUPP, *Ar.* **243**, 462; DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1230) und mit Jod in Gegenwart von Natriumbicarbonat, sowie mit Natriumhypojodit (RUPP, SCHIED, *B.* **35**, 2191; THIEL, *B.* **35**, 2766; RUPP, *Ar.* **243**, 460) [während Jod in neutraler Lösung kaum mit Rhodanid reagiert (RUPP, SCHIED; vgl. KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 739)]. (Näheres s. S. 148, unter Bestimmung.). Nahezu quantitativ wird Rhodanwasserstoffsäure auch durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Schwefelsäure und Blausäure oxydiert (PÉAN DE SAINT-GILLES, *A. ch.* [3] **55**, 390; *J.* **1858**, 585; ERLENMEYER, *J.* **1859**, 720; VOLHARD, *A.* **190**, 61; ALT, *B.* **22**, 3258; JUMEAU, *Bl.* [3] **9**, 347; PARR, *Am. Soc.* **22**, 687); es wird aber immer etwas weniger als die theoretische Menge Kaliumpermanganat verbraucht (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 77; VOLHARD, *Z. Ang.* **14**, 609; ROSANOFF, HILL, *Am. Soc.* **29**, 1473; GROSSMANN, HÖLTER, *Ch. Z.* **33**, 348; SCHRÖDER, *C.* **1909** II, 1698), und zwar werden die Abweichungen besonders bei sehr verdünnten Lösungen beträchtlicher (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 77; MASINO-DONNAZ, *Ch. Z.* **33**, 1173, 1185; vgl. PARR, *Am. Soc.* **22**, 689). Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht auch hier neben Schwefelsäure Cyansäure (bezw. Kohlensäure) (PÉAN DE SAINT-GILLES; vgl. PARR). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung konnte HOFMEISTER (*C.* **1896** II, 389) das Auftreten von Harnstoff nachweisen. Die Bildung von Schwefelsäure und Blausäure findet auch statt beim Einleiten von Ozon in wäßr. Kaliumrhodanidlösung (WEYL, *Ch. Z.* **25**, 292), bei der Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure und ihrer Salze durch Wasserstoffsuperoxyd (evtl. beschleunigt durch Gegenwart gewisser Sauerstoffüberträger) (RAUDNITZ, *C.* **1901** II, 1234; KASTLE, LOEVENHART, *Am.* **29**, 406, 564 Anm. 2; KASTLE, SMITH, *Am.* **32**, 377) [nach TARUGI (*G.* **32** II, 506) tritt bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd intermediär CAROsche Säure auf] und durch Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure (GANASSINI, *C.* **1903** II, 466). Jodsäure oxydiert Kaliumrhodanid (unter Freisetzung von Jod) zu Schwefelsäure und Jodcyan (GANASSINI; vgl. KNÜPFFER, *Ph. Ch.* **26**, 264 Anm.). — Bei der Elektrolyse (s. auch oben) von Rhodanwasserstoffsäure wurden Blausäure (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* **1863**, 306; PARKER, ROBINSON, *J.* **1890**, 2690), Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel (SCHLAGDENHAUFFEN) erhalten.

Reduktion:

Durch Reduktion von Rhodanwasserstoffsäure mit Zink und Salzsäure bezw. Schwefelsäure erhält man Blausäure (SESTINI, FUNARO, *G.* **12**, 187), Schwefelwasserstoff, Trithioformaldehyd, Ammoniak und Methylamin (HOFMANN, *B.* **1**, 179; S., F.); und zwar entstehen zunächst nur Blausäure, die zum Teil weiter zu Methylamin reduziert wird, und Schwefelwasserstoff, dann setzt sich noch unangegriffen gebliebene Rhodanwasserstoffsäure mit dem gebildeten Schwefelwasserstoff um unter Bildung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, der weiter zu Trithioformaldehyd reduziert wird (S., F.). Bei der Destillation von Rhodanidlösungen mit Aluminium und Salzsäure findet quantitative Zersetzung zu Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff statt nach der Gleichung: $3KSCN + 4Al + 18HCl = 3KCl + 4AlCl_3 + 3NH_4Cl + 3C + 3H_2S$ (FELD, *C.* **1903** II, 1399). Durch Einw. von Wasserstoff auf trockne Alkalirhodanide bei Rotglut entstehen Alkalicyanid, Schwefelwasserstoff,

Alkalisulfid und Blausäure (PLAYFAIR, *C.* **1892** I, 526; CONROY, HESLOP, SHORES, *C.* **1901** I, 1278; MILBAUER, *Z. a. Ch.* **49**, 50). Dieselbe Reduktion wird durch andere reduzierende Gase, wie Acetylen, bewirkt (CONROY, HESLOP, SHORES; SANDMANN, *Z. Ang.* **15**, 545). Über Einw. von Schwefelwasserstoff s. u. Reduktion zu Cyanid findet ferner statt durch Erhitzen von trocknem Rhodanid mit gebranntem Kalk und Kohle (RASCHEN, DAVIDSON, BROCK, *C.* **1896** I, 983; vgl. WARREN, *Chem. N.* **69**, 187), mit fein verteiltem Kupfer im Wasserstoffstrom (British Cyanide Co., D. R. P. 132294; *C.* **1902** II, 80), mit Zink (PLAYFAIR, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **10**, 547; *C.* **1892** I, 526; vgl. CONROY, *C.* **1896** I, 694), mit Zinkstaub, vorteilhaft in Gegenwart von etwas Alkali (LÜTTKE, D. R. P. 89607; *C.* **1897** I, 270), mit Blei (PL., *Journ. Soc. Chem. Ind.* **10**, 547; *C.* **1892** I, 526), mit Eisenspänen (HOOD, SALAMON, *C.* **1893** I, 190; CROWTHER, ROSSITER, HOOD, ALBRIGHT, *C.* **1895** II, 805), mit Eisenspänen und Pech (HETHERINGTON, MUSPRATT, *C.* **1895** I. 1092; vgl. CONROY, *C.* **1896** I, 694), mit einem Gemisch von Eisen und Zink oder Eisen und Blei (PL., *C.* **1891** II, 399), mit Eisen-Zink-Legierung (WARREN, *Chem. N.* **68**, 100), mit Pottasche, Kohle, Eisen und Öl (ALANDER, *D.* **226**, 318; *J.* **1878**, 1124) sowie mit Kalk, Kohle und Eisen (TSCHERNIAC, GÜNZBURG, D. R. P. 3199; *B.* **12**, 140; *J.* **1878**, 1123). In wäßr. Lösung kann Rhodanid durch Eisen in Gegenwart von Eisenoxydulhydrat bei 110—120° (STERNBERG, D. R. P. 32892; *D.* **257**, 539; *J.* **1885**, 2080) oder in Gegenwart von Ferrochlorid bei 140—150° (CONROY, *C.* **1898** I, 917) zu Cyanid reduziert werden. Über den Übergang von Kaliumrhodanid in Kaliumcyanid beim Erhitzen mit gewissen Metalloxyden, wie Zinnoxyd, Kupferoxyd usw., vgl. MILBAUER, *Z. a. Ch.* **42**, 437.

Weitere Veränderungen durch anorganische Agenzien:

Über die Produkte der Einw. anorganischer Säurechloride, wie Thionylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid usw. auf Rhodanide s. S. 171—172. — Über Einw. von Phosphorpentachlorid vgl. H. SCHIFF, *A.* **106**, 116. — Während beim Erhitzen von Kaliumrhodanid mit Wasser unter Druck bis 200° nur ganz geringe Zersetzung stattfindet, tritt beim Erhitzen in Wasserdampf über 400° völlige Zersetzung ein unter Bildung von Kaliumcarbonat, Kaliumsulfid, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak (MILBAUER, *Z. a. Ch.* **49**, 51). — Kaliumrhodanid wird von Chlorwasserstoff bei Abwesenheit von Feuchtigkeit bis zu 100° nicht angegriffen (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 402). Über die Einw. von Chlorwasserstoff auf schmelzendes Kaliumrhodanid vgl. LIEBIG, *A.* **10**, 8. Beim Leiten von Chlorwasserstoff in schmelzendes Ammoniumrhodanid entstehen Isopersulfocyansäure, N-Cyan-dithiocarbamidsäure, Blausäure, Schwefelkohlenstoff, Melamin und Ammoniumchlorid (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 402). Beim Leiten von Chlorwasserstoff über etwas feuchtes Kaliumrhodanid wird wenig einer weißen Masse [$H_2N\cdot CSCl$ (?)] erhalten, die in Wasser in äquimolekulare Mengen Rhodanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 57). Rhodanwasserstoffsäure ist sehr beständig gegen Mineralsäuren in sehr verdünnter Lösung (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 58). Bei der Einw. von Mineralsäuren auf Rhodanwasserstoffsäure in konzentrierterer Lösung wurden erhalten: Isopersulfocyansäure, Blausäure (WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **69**, 273), Ameisensäure, Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff (VÖLCKEL, *A.* **43**, 75, 80, 81), N-Cyan-dithiocarbamidsäure (KLASON, *J. pr.* [2] **38**, 383), Thioharnstoff (CHATTAWAY, STEVENS, *Soc.* **71**, 608, 611), Kohlenoxysulfid (THAN, *A. Spl.* **5**, 237) und Thiuramdisulfid $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$ (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 59), und zwar entstehen nach KLASON (*J. pr.* [2] **36**, 58, 66; **38**, 366, 368) mit wenig Mineralsäure in konz. Lösung fast nur Isopersulfocyansäure, Blausäure und etwas N-Cyan-dithiocarbamidsäure [die sich auch in konz. wäßr. Lösung (s. S. **143**) bilden], mit einem großen Überschuß von Mineralsäure bei großer Konzentration hauptsächlich Thiuramdisulfid, mit einem großen Überschuß von Mineralsäure bei weniger großer Konzentration (auf 1 Mol.-Gew. NH_4SCN 12 Mol.-Gew. H_2SO_4 und 53 Mol.-Gew. H_2O) aber vornehmlich Kohlenoxysulfid. — Mit Schwefelwasserstoff gibt Rhodanwasserstoffsäure Schwefelkohlenstoff und Ammoniak (VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **65**, 313; vgl. SESTINI, FUNARO, *G.* **12**, 189). Beim Erhitzen von Kaliumrhodanid im Schwefelwasserstoffstrome zur Rotglut entstehen Blausäure, Kaliumsulfid und Schwefel (MILBAUER, *Z. a. Ch.* **49**, 53). Beim Erhitzen von Kaliumrhodanid im Schwefeldioxydstrome auf helle Rotglut treten Kaliumsulfat, Kaliumsulfid, Schwefel, Kohlensäure und Stickstoff auf (M., *Z. a. Ch.* **49**, 55). Beim Erhitzen von Kaliumrhodanid im Kohlensäurestrom auf Dunkelrotglut bilden sich Kaliumcyanat und Kohlenoxysulfid (M., *Z. a. Ch.* **49**, 54). Die Umwandlung von Alkalirhodanid in Alkalicyanat findet ferner statt beim Erhitzen mit Bleioxyd (WARREN, *Chem. N.* **62**, 252; MILBAUER, *Z. a. Ch.* **42**, 435), Eisenoxyd (TSCHERNIAC, D. R. P. 89694; *J.* **1896**, 963; vgl. aber MILBAUER, *Z. a. Ch.* **42**, 446), Spateisenstein (SIEPERMANN, D. R. P. 175583; *C.* **1906** II, 1669), Zinkoxyd (MILBAUER, *Z. a. Ch.* **42**, 436; SIE., D. R. P. 175584; *C.* **1906** II, 1670), Zinkspat, Calciumcarbonat oder Calciumoxyd (SIE., D. R. P. 175584; *C.* **1906** II, 1670). — Durch Schütteln einer ätherisch-salzsauren Lösung von Titantetrachlorid mit Bleirhodanid entsteht das Titansalz der Trithiocyanursäure (Syst. No. 3889) (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* **26**, 249; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **28**, 167).

Umsetzungen mit organischen Stoffen:

Bei der Einw. von Alkylhaloiden auf Kaliumrhodanid (vgl. z. B. C. SCHMIDT, *Z.* **1870**, 576) oder Silberrhodanid (KAUFLER, POMERANZ, *M.* **22**, 495), von alkylschwefelsauren Salzen (vgl. z. B. CAHOURS, *A.* **61**, 95, 99) oder Dialkylsulfaten (KAUFLER, POMERANZ, *M.* **22**, 495; WALDEN, *B.* **40**, 3215, 4301) auf Kaliumrhodanid, sowie von Diazomethan bezw. Diazoäthan (Syst. No. 3461) auf freie Rhodanwasserstoffsäure (in Äther, selbst bei -10^0) (PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 667) entstehen Alkylrhodanide R·S·CN. — Über die Umsetzung von α-Halogenketonen mit Salzen der Rhodanwasserstoffsäure s.: ARAPIDES, *A.* **249**, 7; TSCHERNIAC, *B.* **25**, 2607, 2621, 3648; HANTZSCH, *B.* **25**, 3282. — Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen Bariumrhodanid und Bromessigsäure in Acetonlösung: DEMIERRE, DUBOUX, *C.* **1907** II, 1062. Bei der Einw. von organischen Säurechloriden auf Bleirhodanid entstehen Acylthiocarbimide R·CO·N:CS (vgl. HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 556, 566; DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696; s. auch JOHNSON, LEVY, *Am.* **38**, 456). Beim Erhitzen von Kalium- oder Ammoniumrhodanid mit organischen Säuren (oder Essigsäureanhydrid) erhält man die Amide und Nitrile dieser Säuren, Kohlenoxysulfid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff (LETTS, *B.* **5**, 669; KEKULÉ, *B.* **6**, 110; NENCKI, LEPPERT, *B.* **6**, 903, 904). Erwärmt man Ammoniumrhodanid mit Eisessig nur gelinde oder mit Essigsäureanhydrid auf höchstens 80^0, so entsteht wesentlich das Acetylderivat der Isopersulfocyansäure $\begin{matrix} SC\cdot S\cdot S \\ HN\text{---}C:N\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4445), Blausäure und Kohlenoxysulfid (NENCKI, LEPPERT). — Ammoniumrhodanid gibt beim Erhitzen mit Naphthylendiamin-(1.8) in alkoholischer Lösung auf 100^0 und dann auf 160^0 die Verbindungen $C_{10}H_6{<}{NH \atop NH}{>}CS$ (Syst. No. 3570) und $C_{10}H_6{<}{NH \atop NH}{>}C:NH$ (Syst. No. 3570) (SACHS, *A.* **365**, 143).

Physiologisches Verhalten:

Wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure übt auf die Haut außerordentlich ätzende Wirkung aus (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **40**, 2169). — Rhodanwasserstoffsäure (HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 468) bezw. Alkalirhodanide (vgl. WÖHLER, FRERICHS, *A.* **65**, 342; MARTINOTTI, *C.* **1896** I, 971; TREUPEL, EDINGER, *C.* **1900** II, 347; **1902** II, 138; EDINGER, CLEMENS, *C.* **1906** II, 1076; vgl. auch POLLACCI, *C.* **1904** I, 1070) sind nicht giftig; s. aber KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 860. — Schicksal der Rhodanide im tierischen Organismus: POLLAK, *B. Ph. P.* **2**, 430; A. MAYER, *C.* **1904** I, 824; EDINGER, CLEMENS, *C.* **1906** II, 1076; DE SOUZA, *C.* **1907** I, 1443. Über das biochemische Verhalten vgl. ferner z. B.: WRÓBLEWSKI, *B.* **28**, 1719; EDINGER, *C.* **1895** II, 237; MARTINOTTI, *C.* **1896** I, 971; TREUPEL, EDINGER, *C.* **1900** II, 347; RAUDNITZ, *C.* **1901** II, 1234; TREUPEL, EDINGER, *C.* **1902** II, 138; FERNBACH, *C. r.* **135**, 51.

Verwendung der Rhodanwasserstoffsäure bezw. ihrer Salze.

Ihre industrielle Bedeutung ist nicht sehr groß (vgl. BERTELSMANN, Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin] 1906, S. 251). Über die Anwendung in der Färberei und Druckerei vgl.: STORCK, STROBEL, *D.* **235**, 156; *J.* **1880**, 1375; GLENCK, *D.* **241**, 399; *C.* **1882**, 73; s. auch BERTELSMANN, Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin 1906], S. 303; bei der Seidenbeschwerung mit Zinnsalzen vgl.: MEISTER, *Ch. Z.* **29**, 723; Società anonima cooperativa a capitale illimitato per la stagionatura e l'assaggio delle sete ed affini, D. R. P. 163622, *C.* **1905** II, 1397; zur Herstellung von Sprengstoffen vgl.: BERGMANN, *J. B.* **1888**, 2724; Rheinische Dynamitfabrik, D. R. P. 148203; *C.* **1904** I, 773; zur künstlichen Herstellung von Senföl vgl. HESSE, Über die Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle, Sonderdruck aus der Festschrift WALLACH [Göttingen 1909], S. 36; zur Gewinnung von Cyaniden vgl. S. 145.

Rhodanide spielen eine wichtige Rolle in der Analyse. In der qualitativen Analyse dient die Bildung des blutroten, in Wasser und Äther löslichen Ferrirhodanids zum Nachweis des Eisens. Ammoniumrhodanid liefert mit Kobaltosalzen eine intensive, durch ein Gemisch von Amylalkohol und Äther ausschüttelbare Blaufärbung mit charakteristischem Absorptionsspektrum, wodurch Kobalt (neben Eisen und Nickel) nachgewiesen werden kann (VOGELS Reaktion) (VOGEL, *B.* **12**, 2314; vgl. MORRELL, *Fr.* **16**, 251; WOLFF, *Fr.* **18**, 38). — Gewichtsanalytisch wird das in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Kupferrhodanür zur Bestimmung von Kupfer benutzt (PORRET, *Gilberts Annalen der Physik* **53**, 197; RIVOT, *C. r.* **38**, 868; vgl. ferner z. B. BUSSE, *Fr.* **17**, 55; VAN NAME, *C.* **1901** I, 342; *Z. a. Ch.* **26**, 230; **30**, 122; **31**, 92). Maßanalytisch wird Silber durch seine Ausfällbarkeit als in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Silberrhodanid bestimmt, worauf sich auch noch weitere Anwendungen der Rhodanwasserstoffsäure in der Maßanalyse (Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäure) gründen (vgl. VOLHARD, *A.* **190**, 1). Rhodan-

wasserstoffsäure bezw. Ammoniumrhodanid findet auch Anwendung bei der Trennung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe voneinander, insbesondere des Zinks von den übrigen Metallen (ZIMMERMANN, *A.* **199**, 1; **204**, 226). Über colorimetrische Bestimmung von Eisen als Eisenrhodanid vgl.: HERAPATH, *J.* **1852**, 736; LAPICQUE, *Bl.* [3] **2**, 295; **7**, 113; KRÜSS, MORATH, *A.* **260**, 193; *Z. a. Ch.* **1**, 399; MAGNANINI, *Ph. Ch.* **8**, 1; *G.* **21** II, 62; RIBAN, *Bl.* [3] **6**, 916; **7**, 199; MYLIUS, FÖRSTER, *B.* **25**, 675.

Nachweis und Bestimmung.

Nachweis. Bei der Einw. von Eisenchlorid auf Rhodanide entsteht Ferrirhodanid $Fe(SCN)_3$ (vgl. CLAUS, *A.* **99**, 50; MAGNANINI, *Ph. Ch.* **8**, 1; *G.* **21** II, 62; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 300; BONGIOVANNI, *G.* **37** I, 472; **38** II, 5, 299; *C.* **1909** II, 967; vgl. dazu KRÜSS, MORATH, *A.* **260**, 193, 203; *Z. a. Ch.* **1**, 400; TARUGI, *G.* **34** II, 328; BRIONI, *G.* **38** II, 638), dessen blutrote Farbe in wäßr. (bezw. salzsaurer) Lösung (die Farbe geht auch in Äther über) vornehmlich zum Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure (wie auch der Ferrisalze) dient. — Bei Zugabe einiger Tropfen Kupfersulfatlösung zu einer Rhodanidlösung tritt smaragdgrüne Färbung auf (COLASANTI, *G.* **18**, 398). — Versetzt man eine sehr verdünnte Rhodanidlösung mit einigen Tropfen einer 20%igen alkoholischen α-Naphthol-Lösung, dann vorsichtig mit dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure, so bildet sich zunächst ein smaragdgrüner Ring; nach dem Umschütteln färbt sich die ganze Lösung violett (C., *G.* **20**, 303). — Wenn eine verdünnte Rhodanidlösung mit einer sodaalkalisch gemachten Goldchloridlösung versetzt und evtl. erhitzt wird, färbt sie sich infolge Ausscheidung fein verteilten Goldes violett (C., *G.* **20**, 307). — Festes Kaliumrhodanid färbt sich auf Zugabe eines Tropfens Alkohol, der eine Spur Kobaltnitrat enthält, blau (GANASSINI, *C.* **1903** II, 466). Es nimmt violette Färbung an, wenn es in Gegenwart einer Spur Ammoniummolybdat mit Salzsäure angesäuert und der Einw. von Schwefelwasserstoffdämpfen ausgesetzt wird (GA.). Es liefert mit einer Spur Bleisuperoxyd und einem Tropfen Essigsäure Bleisulfat und Blausäure, welch letztere als Berlinerblau nachgewiesen werden kann (GA.). Fügt man zu etwas festem Kaliumrhodanid 1—2 Tropfen einer filtrierten Lösung von Mennige in einer 15%igen wäßr. Weinsäurelösung, verdampft zur Trockne und läßt auf den noch warmen, weißen Rückstand einen Tropfen konz. Kalilauge fallen, so tritt infolge Bildung von Bleisulfid Schwarzfärbung auf (GA.). — Kaliumrhodanid setzt aus Jodsäure einen Teil des Jods in Freiheit, das durch die Blaufärbung mit Stärke erkannt wird (BESNOU, *J.* **1852**, 440; SOLERA, vgl. KRÜGER, *Z. B.* **37**, 15; MUCK, *C.* **1900** II, 1157; GA.; ARCHETTI, *C.* **1904** II, 318, 796; POZZI, *C.* **1904** II, 619). — Guajactinktur wird in Gegenwart von Kupfersalzen von Rhodaniden gebläut (SCHAER, *B.* **2**, 732; **3**, 24; BÖTTGER, *Fr.* **11**, 350). — Bei der Einw. von Kalomel auf Rhodanidlösung erfolgt Abscheidung von Quecksilber (POLLACCI, *C.* **1904** I, 1070; II, 478; **1908** I, 1576; POZZI, *C.* **1904** II, 371, 619; vgl. dazu ARCHETTI, *C.* **1904** I, 1406; II, 371, 796). — Zum Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure wird ferner ihre Eigenschaft benutzt, durch nascierenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff und Blausäure überzugehen (POLLACCI, *C.* **1904** I, 1070; POZZI, *C.* **1904** II, 371, 619; vgl. dazu ARCHETTI, *C.* **1904** I, 1406; II, 371, 796). Auch dient zum Nachweis, daß Rhodanwasserstoffsäure, mit Alkali, dann mit Säure (oder erst mit Säure, dann mit Alkali) erhitzt, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure liefert (GA.). — Kaliumrhodanid bildet mit Mercuricyanid eine charakteristisch krystallisierende Doppelverbindung, die zum mikrochemischen Nachweis geeignet ist (GA.).

Über den Nachweis von Rhodaniden in Gegenwart von Ferrocyaniden und Ferricyaniden (durch Ausfällung der letzteren als Thorium- und Cadmium-salze) s. BROWNING, PALMER, *Z. a. Ch.* **54**, 315. Über den Nachweis von Rhodaniden neben Halogeniden und Cyaniden vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, Qualitative Analyse, 9. Aufl. [Leipzig und Wien 1918], S. 322.

Quantitative Bestimmung. Gewichtsanalytisch: Durch Fällung als Kupferrhodanür (GONDOIN, *Bl.* [3] **13**, 303; vgl. PHIPSON, *B.* **7**, 598). Durch Fällung als Silberrhodanid (vgl. z. B. VAN NAME, *C.* **1901** I, 342; *Z. a. Ch.* **26**, 235). Durch Oxydation zu Sulfat und Fällung desselben mit Bariumchlorid; die Oxydation kann durchgeführt werden mit Salpetersäure (ALT, *B.* **22**, 3258; vgl. auch MUNK, *Fr.* **17**, 119; BORCHERS, *B.* **14**, 1587), mit (bei der Elektrolyse von Chloriden gewonnener) Chlorlauge (DUBOSC, *C.* **1904** I, 1035), mit Bromwasser (TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, Quantitative Analyse, 7. Aufl. [Leipzig und Wien 1917], S. 291; vgl. auch GROSSMANN, HÖLTER, *Ch. Z.* **33**, 348), mit Natriumhypobromit (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1230 Anm.), sowie mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung (TREADWELL). Über gewichtsanalytische Bestimmung durch Elektroanalyse mittels Silberanoden vgl. HILDEBRAND, *Am. Soc.* **29**, 447. — Maßanalytisch: Durch Titrieren mit Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von Natriumdisulfit (BARNES, LIDDLE, *J.* **1883**, 1597; vgl. ROSANOFF, HILL, *Am. Soc.* **29**, 1474). Durch Titrieren mit Silbernitrat-

lösung (VOLHARD, *A.* **190**, 1; KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 75; vgl. HENRIQUES, *Ch. Z.* **16**, 1597). Jodometrische Methoden: Man läßt zunächst in bicarbonatalkalischer Lösung überschüssiges Jod auf die Rhodanlösung nach der Gleichung $KSCN + 4I_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HI + KI + CNI$ einwirken (RUPP, SCHIED, *B.* **35**, 2191), säuert nach 4-stündigem Stehen an, wobei das gebildete Jodcyan sich mit der Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung $CNI + HI = HCN + I_2$ umsetzt, so daß der Gesamtvorgang nach der Gleichung $HSCN + 3I_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HI + HCN$ verläuft (THIEL, *B.* **35**, 2766), und titriert schließlich den Jodüberschuß mit Thiosulfat und Stärke als Indicator zurück. Oder man wendet Jod (bezw. Brom) zwecks rascherer Einw. in ätzalkalischer Lösung an, wobei Natriumhypojodit mit Rhodanid nach der Gleichung $KSCN + 4NaIO = KCNO + SO_3 + 4NaI$ reagiert (RUPP, *Ar.* **243**, 460). Man destilliert die rhodanhaltige Lösung mit Aluminium und Salzsäure, wodurch quantitative Reduktion zu Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff eintritt, und mißt den Schwefelwasserstoff jodometrisch (FELD, *C.*, **1903** II, 1399; vgl. CLASSEN, Theorie und Praxis der Maßanalyse [Leipzig 1912], S. 559). — Über die Titration mit Kaliumpermanganat, die keine genauen Resultate liefert, s. S. 144). — Zur colorimetrischen Bestimmung mit Ferrichlorid vgl.: HERAPATH, *J.* **1853**, 681; WRÓBLEWSKI, *C.* **1897** II, 532; KORN, *Fr.* **45**, 556; s. ferner die S. 147 bei Verwendung von Rhodanwasserstoffsäure zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen angeführten Zitate.

Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure neben Halogenwasserstoffsäuren, Cyanwasserstoffsäure usw. Die Bestimmung neben (ebenfalls schwer lösliche Silbersalze liefernder) Chlorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure gründet sich meist auf die Oxydierbarkeit der Rhodanwasserstoffsäure zu Schwefelsäure (vgl. dazu MUNK, *Fr.* **17**, 120; BORCHERS, *B.* **14**, 1587; DUBOSC, *C.* **1904** I, 1035; TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, Quantitative Analyse, 7. Aufl. [Leipzig und Wien 1917], S. 292, 293, 618). Über Methoden der Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure neben Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, die auf der Austreibbarkeit der bei der Oxydation von Rhodanwasserstoffsäure (neben Schwefelsäure) gebildeten Blausäure beruhen, s.: KNÜPFFER, *Ph. Ch.* **26**, 263; ROSANOFF, HILL, *Am. Soc.* **29**, 1467. Über Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure nebeneinander unter Ausfällung der Rhodanwasserstoffsäure als Cuprorhodanid vgl.: DIEHL, *J.* **1883**, 1532; NOYES, ABBOT, *Ph. Ch.* **16**, 129; s. auch MANN, *Fr.* **28**, 669. Zur Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäure kann man auch zuerst die Cyanwasserstoffsäure nach LIEBIG durch Titration mit Silbernitrat in alkalischer Lösung bis zum Eintritt dauernder Trübung bestimmen; dann versetzt man mit überschüssigem Silbernitrat, säuert mit Salpetersäure an und titriert im Filtrat den Überschuß an Silbernitrat mit Rhodanlösung zurück, wodurch man die Summe des Cyan- und Rhodan-gehaltes erfährt (vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, Quantitative Analyse, 7. Aufl. [Leipzig und Wien 1917], S. 618). Über die Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung jodometrischer Methoden vgl.: RUPP, SCHIED, *B.* **35**, 2192, 2193, 2194; RUPP, *Ar.* **243**, 463, 466; s. auch THIEL, *B.* **35**, 2766. Über Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure neben Bromwasserstoffsäure vgl. KÜSTER, THIEL, *Z. a. Ch.* **33**, 130; **35**, 41. — Über Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoff, Cyansäure und Schwefelwasserstoff vgl. MILBAUER, *Fr.* **42**, 77. Über Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff und neben Thioschwefelsäure vgl. FELD, *C.* **1903** II, 1399; CLASSEN, Theorie und Praxis der Maßanalyse [Leipzig 1912], S. 559, 560.

Über Nachweis und Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure im Speichel und im Harn s. Näheres in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. III [Berlin und Wien 1910], S. 259 ff., 802.

Additionelle Verbindungen der Rhodanwasserstoffsäure.

Verbindung von Rhodanwasserstoffsäure mit seleniger Säure $2CHNS + H_2SeO_3$. *B.* Man mischt die wäßr. Lösungen von seleniger Säure und Rhodanammonium und fällt mit 25%iger Salzsäure (IWANOW, *Ch. Z.* **32**, 468; *C.* **1908** II, 687). — Weißliche viereckige Blättchen. Wird allmählich gelblich. Sehr unbeständig. — Wird durch Erwärmen, durch Wasser, Alkohol, Glycerin, Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von Selen zersetzt. Salpetersäure löst unter Entstehung von seleniger Säure und Schwefelsäure.

Verbindung mit Methylalkohol $CHNS + 2CH_3 \cdot OH$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch von 100 g trocknem Ammoniumrhodanid und 400 ccm Methylalkohol bis fast aller Rhodanwasserstoff in Freiheit gesetzt ist, destilliert das Filtrat im Vakuum, fängt das Destillat in einer auf -18^0 abgekühlten Vorlage auf und fraktioniert es im Vakuum (KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 410). — Sehr erstickend riechende Flüssigkeit. Wenig beständig. Zerfällt im Vakuum bei ca. 25^0 in ihre Bestandteile. — Bildet mit Ammoniak dicke Nebel. Zieht auf der Haut Blasen.

Verbindung mit Äthylalkohol $CHNS + 2C_2H_5 \cdot OH$. *B.* Wie bei der Methylalkoholverbindung (KL., *J. pr.* [2] **35**, 411). — Siedet im Vakuum bei ca. 35°. Ist der Methylalkoholverbindung ähnlich, zersetzt sich aber noch leichter.

Verbindung mit Diäthyläther $CHNS + (C_2H_5)_2O$. *B.* Man löst 100 g Ammoniumrhodanid in 100 ccm Wasser, versetzt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, schüttelt zweimal mit je 500 ccm Äther aus, destilliert die ätherische Lösung bis zum Beginn der Ausscheidung von Isopersulfocyansäure unter gewöhnlichem Druck, dann weiter im Vakuum, fängt das konstant bei 30° Übergehende gesondert auf und entwässert es mit Calciumchlorid (KL., *J. pr.* [2] **35**, 407). — Farblose, erstickend riechende, an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt bei 50°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich auch bei niedriger Temperatur bald unter Bildung von Isopersulfocyansäure.

Verbindung mit Isoamylalkohol $CHNS + 3C_5H_{11} \cdot OH$. *B.* Man extrahiert wäßr. Rhodanwasserstoffsäure mit Isoamylalkohol und fraktioniert die isoamylalkoholische Lösung im Vakuum (KL., *J. pr.* [2] **35**, 412). — Siedet im Vakuum bei ca. 54°.

Salze der Rhodanwasserstoffsäure (Rhodanide).
(Bearbeitet von Dr. E. DEHN.)

Vorbemerkung. Die Rhodanide sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) angeordnet, wobei indes in Rücksicht auf die besonderen Verhältnisse der Rhodanide (Komplexbildung) Cu, Ag, Au und Hg von den ihnen in jener Liste zuerteilten Plätzen fortgenommen wurden; Cu, Ag und Au wurden hinter Cd gesetzt, Hg an den Schluß. Salze mit mehreren basischen Bestandteilen findet man bei demjenigen Element, das in jener Liste die späteste Stelle einnimmt; sofern hiervon aus besonderen Gründen abgewichen ist, findet sich an dieser systematisch spätesten Stelle ein Hinweis. Zur Erleichterung der Übersicht ist an mehreren Stellen die Zugehörigkeit von Komplexsalzen bezw. Doppelsalzen zu einem und demselben Typus dadurch hervorgehoben, daß an den Beginn der Reihe das Zeichen ●, an den Schluß das Zeichen ●● gesetzt ist.

Die Zitate, welche sich unmittelbar an die Formel der einzelnen Salze anschließen, weisen auf die Literaturstellen hin, welche die Bildung, Darstellung und Zusammensetzung betreffen. Über Bildungsweisen der Rhodanide, soweit es sich nicht um Reaktionen handelt, die von der Rhodanwasserstoffsäure ausgehen oder auf gewöhnlichen Umsetzungen beruhen, s. S. **141** bis **142**, unter den Bildungsweisen der Rhodanwasserstoffsäure selbst.

Die Rhodanide sind größtenteils in Wasser löslich. Das Mercurirhodanid aber ist in Wasser kaum löslich und die Rhodanide des Kupfers, Bleis und Silbers sind in Wasser praktisch unlöslich. Bleiben Suspensionen dieser Schwermetall-Rhodanide in gesättigtem Schwefelwasserstoff-Wasser längere Zeit stehen, so werden die entsprechenden Sulfide gebildet (JAMIESON, *A.* **58**, 264; vgl. VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **58**, 140; **65**, 312).

Bildungswärme der Rhodanmetalle: JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 534.

Über die komplexbildende Kraft des Rhodanions s.: GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 428; **43**, 356; SHERRILL, SKOWRONSKI, *Am. Soc.* **27**, 30.

In den Lösungen der elektrolytisch dissoziierten Rhodanide wird das Anion N:C·S′ angenommen. Für gewisse komplexe Salze aber liegen Beobachtungen vor, die es wahrscheinlich machen, daß das in ihnen nichtionogen an Metall gebundene Rhodan die Isorhodan-Struktur SC:N— besitzt (WERNER, *Z. a. Ch.* **22**, 96; *B.* **40**, 765).

Analytisches s. S. 147.

NH_4

NH_4SCN. *V.* In den von der Gasfabrikation herrührenden Abwässern. — *B.* Bei der Einw. von Rhodanwasserstoffsäure auf Knallquecksilber (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **28**, 56; **30**, 60, 63). — *Darst.* Durch Neutralisation von Rhodanwasserstoffsäure in wäßr. Lösung mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (PORRET, *Gilberts Annalen der Physik* **53**, 193; MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 67). Aus Cuprorhodanid und Ammoniumhydrosulfid (LIEBIG, *A.* **53**, 330). Man vermischt eine Lösung von Kaliumrhodanid mit Ferrisulfat, fällt das gebildete Kaliumsulfat durch Alkohol und zersetzt die konz. Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat (BRAUN, *C.* **1866**, 245). Vgl. auch: VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **61**, 355; LIEBIG, *A.* **53**, 333. — Glänzende monokline (GOSSNER, *Z. Kr.* **38**, 135) Tafeln. D^{13}: 1,316

(CLARKE, *J.* **1877**, 43; SCHRÖDER, *B.* **11**, 2215); D: 1,305 (G.). F: 170° (V.), 145° (L., *A.* **53**, 334), 159° (REYNOLDS, *Soc* **22**, 3; *A.* **150**, 227), 169° (G.), ca. 149° (FINDLAY, *Soc.* **85**, 403), 147° (INGHILLERI, *G.* **39** I, 638). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.); 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 122,1 Tle. und bei 20° 162,2 Tle. Salz (RÜDORFF, *B.* **2**, 70; *Ann. d. Physik* **136**, 284). Beim Auflösen in Wasser sinkt die Temperatur sehr tief (CLOWES, *Chem. N.* **13**, 76; RÜ., *B.* **2**, 69; *Ann. d. Physik* **136**, 278). Lösungswärme: JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 541. Dichte einer gesättigten wäßr. Lösung: 1,138 (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 67). Gefrierpunktserniedrigungen von wäßr. Lösungen: RÜDORFF, *Ann. d. Physik* **145**, 608. Leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Löslich in Essigsäuremethylester (NAUMANN, B. **42**, 3789). Bildungswärme: JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 541; *C. r.* **94**, 799; MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 84. Verbrennungswärme: MATIGNON. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, *B.* **32**, 2866; WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 525, 544, 573. Leitfähigkeit in Alkohol: DUTOIT, RAPPEPORT, *C.* **1908**, II, 1560. Leitfähigkeit in Aceton: DUTOIT, LEVIER, *C.* **1905** II, 874; vgl. DUTOIT, GAGNAUX, *C.* **1906** II, 675. Leitfähigkeit in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol, Aceton und ihren binären Gemischen: SSERKOW, *C.* **1909 I**, 1452. — Beginnt bei 160° sich zu bräunen (LIEBIG, *A.* **53**, 334). Verwandelt sich bei 170° teilweise in Thioharnstoff (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 3); bei dieser Umlagerung durch Erhitzen auf 170—182° tritt Gleichgewicht bei einem Mischungsverhältnis von 75% Ammoniumrhodanid und 25% Thioharnstoff ein (REYNOLDS, WERNER, *Soc.* **83**, 1; s. auch WADDELL, *C.* **1899** I, 558); über die Gleichgewichtsbeziehungen im allgemeinen vgl. FINDLAY, *Soc.* **85**, 403; Verfolgung der Umwandlungsgeschwindigkeit in Weinsäuredipropylester-Lösung: PATTERSON, Mc MILLAN, *Soc.* **93**, 1049. Geht bei höherer Temperatur (170—220°) in Guanidinrhodanid über (DELITSCH, *J. pr.* [2] **8**, 240; **9**, 2; VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 15; vgl. CLAUS, *A.* **179**, 148). Beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid über die Temperatur, bei welcher Thioharnstoff gebildet wird, entstehen Thioprussiamsäuren (Dithiodiprussiamsäure $C_6H_7N_9S_2$, Monothiodiprussiamsäure $C_6H_8N_{10}S$ und Dithiotriprussiamsäure $C_9H_{10}N_{14}S_2$) (CLAUS). Beim Erhitzen auf 200—300° hinterbleibt ein Rückstand, der aus Melamrhodanid, Melem, Melon (s. S. 169) und Melaminrhodanid (Syst. No. 3889) besteht; es entweichen Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff (LIEBIG, *A.* **10**, 10; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **19**, 96; CLAUS, *A.* **179**, 118; *B.* **9**, 1915; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 285). Die konz. wäßr. Lösung von Ammoniumrhodanid färbt sich bei Belichtung intensiv rot (LIESEGANG, *J.* **1893**, 133; vgl. KASTLE, LOEVENHART, *Am.* **29**, 564 Anm. 2). Verhalten gegen Schwefeldioxyd: FOX, *Ph. Ch.* **41**, 464; WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **42**, 435. Hydrolyse: NAUMANN, RÜCKER, *J. pr.* [2] **74**, 251. — Verwendbarkeit von Ammoniumrhodanid als Düngemittel: PEROTTI, *C.* **1906** II, 1282, 1777. Verwendung zur Herstellung von Sprengstoffen: BERGMANN, *J.* **1888**, 2724; Rheinische Dynamitfabr., D. R. P. 148203; *C.* **1904** I, 773. Über Anwendung für analytische Zwecke s. S. **146**.

$NH_3 \cdot OH$ Rhodanwasserstoffsaures Hydroxylamin existiert nur in Lösung (VON DER KALL, *A.* **263**, 266). Beim Abdampfen der wäßr. Lösung entstehen Ammoniumsulfat, Ammoniumrhodanid, sulfamidsaures Ammonium, Schwefeldioxyd und Schwefel.

N_2H_5 N_2H_4 + HSCN (rhodanwasserstoffsaures Hydrazin) (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 488). Farblose Täfelchen. Außerordentlich zerfließlich. F: 80°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 100° entsteht Hydrazin-bis-thiocarbonsäureamid $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Gibt mit Benzaldehyd in wäßr. Lösung sofort Benzalazin.

Li Lithiumrhodanid (HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 475). Krystallamellen. Sehr zerfließlich. Löslich in Essigsäuremethylester (NAUMANN, *B.* **42**, 3789).

Na NaSCN (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 65; FROEHDE, *Ann. d. Physik* **119**, 322; BRAUN, *C.* **1866**, 246). *V.* Findet sich in der Rohsodalauge (NIETZKI, *Ar.* **209**, 42). — Rhombische Tafeln (M.). F: 287° (PATERNÒ, MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 473; *G.* **38** I, 138). Zerfließlich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MEI.); löslich in Essigsäuremethylester (NAUMANN, *B.* **42**, 3789). Bildungswärme: JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 540. Leitfähigkeit in Aceton: DUTOIT, LEVIER, *C.* **1905** II, 874. Leitfähigkeit in Alkohol: DUTOIT, RAPPEPORT, *C.* **1908** II, 1560. — Zeigt beim Erhitzen dieselben Farbänderungen wie Kaliumrhodanid (GILES, *Chem. N.* **83**, 61; P., MA.). Verhalten gegen Schwefeldioxyd: FOX, *Ph. Ch.* **41**, 465; WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **42**, 435.

K KSCN. *B.* und *Darst.* s. S. **141—142**. Das meist mit Ammoniumrhodanid verunreinigte Handelspräparat kann durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol

gereinigt werden (HIRSCH, *B.* **31**, 1257). — Farblose rhombische Prismen (GOSSNER, *Z. Kr.* **38**, 136). F: 161,2° (POHL, *J.* **1851**, 59); 172,3° (PATERNÒ, MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 472; *G.* **38** I, 137). D: 1,886—1,906 (BOEDEKER, *J.* **1860**, 17), 1,898 (GOSSNER). In 100 T.n. Wasser lösen sich bei 0° 177,2, bei 20° 217 Tle. Salz (RÜDORFF, *B.* **2**, 70; *Ann. d. Physik* **136**, 284). Dichte wäßr. Lösungen bei 18°: HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [4] **30**, 885. Löslichkeit in Fuselöl und Pyridin: LASZCZYNSKI, *B.* **27**, 2288. Löslich in Essigsäuremethylester (NAUMANN, *B.* **42**, 3790). Gefrierpunktserniedrigung in wäßr. Lösung: RÜDORFF, *Ann. d. Physik* **145**, 611, 622; RAOULT, *C. r.* **98**, 510. Siedepunktserhöhung in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, *B.* **32**, 2869. Innere Reibung der Lösungen in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton und in binären Mischungen dieser Solvenzien: JONES, VEAZEY, *Ph. Ch.* **61**, 641. Bildungs- und Lösungswärme: JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 534. Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen bei 0°: WALDEN, *B.* **32**, 2866, bei 18°: HEYDWEILLER. Leitfähigkeit und Ionisation in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen: JONES, JACOBSON, *Am.* **40**, 373. Leitfähigkeit der Lösungen in reinem Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton und in binären Mischungen dieser Solvenzien: JONES, VEAZEY, *Ph. Ch.* **61**, 641. Leitfähigkeit in Alkohol: DUTOIT, RAPPEPORT, *C.* **1908** II, 1560. Leitfähigkeit in Aceton: DUTOIT, LEVIER, *C.* **1905** II, 874. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: W., *B.* **32**, 2866. — Kaliumrhodanid bildet geschmolzen eine farblose Flüssigkeit, die sich bei 430° blau färbt, aber beim Erstarren wieder entfärbt (NÖLLNER, *Ann. d. Physik* **98**, 189; *A.* **108**, 19; PATERNÒ, MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 472; *G.* **38** I, 137; vgl. GILES, *Chem. N.* **83**, 61); bei 500° wird dagegen die Schmelze rot und beim Erkalten gelb (PATERNÒ, MAZZUCCHELLI). Weiteres über das Verhalten von Kaliumrhodanid beim Erhitzen s. bei Rhodanwasserstoffsäure S. **143**. Verhalten gegen Schwefeldioxyd: FOX, *Ph. Ch.* **41**, 464, 473; WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **42**, 459, 460, 463. Eine konz. Lösung von Kaliumrhodanid nimmt auf Zusatz von Oxydationsmitteln oder Säuren (Wasserstoffsuperoxyd, Chlorwasser, Bromwasser, Salzsäure, Schwefelsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure) eine intensiv rote Färbung an, die beim Verdünnen oder Erwärmen wieder verschwindet (BESNOU, *J.* **1852**, 439; DAVY, *J.* **1865**, 294). Kaliumrhodanid eignet sich vortrefflich zur Bereitung von Kältemischungen, zumal es durch Verdunsten der Lösung wiedergewonnen werden kann; beim Mischen von 100 Tln. Wasser von 10,8° mit 150 Tln. Kaliumrhodanid sinkt die Temperatur auf —23,7° (RÜDORFF, *B.* **2**, 69; *Ann. d. Physik* **136**, 278). — $KSCN + HgC_2O_2N_2$ (Verbindung von Kaliumrhodanid mit Knallquecksilber) (STEINER, *B.* **9**, 787). Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zum Teil in seine Komponenten zerlegt.

Cs CsSCN (WELLS, *Am.* **28**, 264). Krystallinisch. Luftbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser. Gleicht dem Kaliumsalz.

Rb RbSCN (GROSSMANN, *B.* **35**, 2668). *B.* Durch Kochen von Rubidiumcarbonat (1 Mol.) mit Ammoniumrhodanidlösung (2 Mol.). — Prismatische Nadeln. Löslich in Wasser unter starker Temperatur-Erniedrigung.

Be Berylliumrhodanid (HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 475). Krystallinisch. Löslich in Alkohol.

Mg $Mg(SCN)_2 + 4H_2O$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 71; BRAUN, *C.* **1866**, 246). Krystallinisch (M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $Cs_2Mg(SCN)_4 + 2H_2O$ (WELLS, MERRIAM, *Am.* **28**, 267). Farblose Krystalle. Hygroskopisch.

Ca $Ca(SCN)_2 + 4H_2O$. *B.* Aus Rhodanwasserstoffsäure und Calciumcarbonat (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 70; vgl. auch BRAUN, *C.* **1866**, 246). Gewinnung aus Gaskalk: TSCHERNIAC, D. R. P. 145747, *C.* **1903** II, 1096; D. R. P. 192534, *C.* **1908** I, 690. Lange Prismen (WELLS, MERRIAM, *Am.* **28**, 266; vgl. MEI.). Zerfließlich (MEI.; W., MER.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MEI.). Verliert über Schwefelsäure 2 Mol. Wasser (W., MER.; vgl. MEI.). — $Cs_2Ca(SCN)_4 + 3H_2O$ (WELLS, MERRIAM, *Am.* **28**, 266). Farblose Prismen. Luftbeständig.

Sr $Sr(SCN)_2 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 70; BRAUN, *C.* **1866**, 246). Krystallwarzen. Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $Cs_2Sr(SCN)_4 + 4H_2O$ (WELLS, MERRIAM, *Am.* **28**, 267). Farblose prismatische Krystalle.

Ba $Ba(SCN)_2 + 3H_2O$. *B.* Man neutralisiert Rhodanwasserstoffsäure mit Bariumcarbonat und verdunstet das Filtrat (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 68; vgl. auch

Braun, *C.* **1866**, 246). Darstellung aus Gaswasser: Storck, Strobel, *J.* **1880**, 1375. Lange Nadeln (Tscherniac, *B.* **25**, 2627). Zerfließlich (M.). Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol (M.; T.). Löslichkeit in Äthylalkohol: Tscherniac, Hellon, *B.* **16**, 349. Schmilzt beim Erhitzen unter Luftabschluß und krystallisiert beim Erkalten (M.); wird beim Erhitzen unter Luftzutritt zersetzt (M.). Ein Gemisch von 5 Tln. getrocknetem Bariumrhodanid und 6 Tln. Natriumnitrat ist gegen Reibung und Schlag unempfindlich und explodiert erst oberhalb 400°; beim Berühren mit einem glühenden Draht oder brennenden Körper explodiert es sofort heftig (Bergmann, *J.* **1888**, 2724). — $Ba(SCN)_2 + 2CH_3 \cdot OH$ (Tscherniac, *B.* **25**, 2629). Prismatische Nadeln.

Zn $Zn(SCN)_2$ (Meitzendorff, *Ann. d. Physik* **56**, 74). *B.* Krystallisiert aus einer alkoholhaltigen Lösung von Zinkcarbonat in Rhodanwasserstoffsäure beim Abdampfen. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(SCN)_2 + 2H_2O$ (Wells, *Am.* **28**, 268). *B.* Wird aus Bariumrhodanid durch Umsetzung mit Zinksulfat als weiße Effloreszenz erhalten. — $Zn(SCN)_2 + 2NH_3$ (Meitzendorff, *Ann. d. Physik* **56**, 75; Fleischer, *A.* **179**, 233; Grossmann, *Z. a. Ch.* **58**, 269). *B.* Durch Behandeln von Zinkrhodanid mit Ammoniak (M.). Aus Zinkoxyd (F.) oder Zinkhydroxyd (G.) und Ammoniumrhodanid. Wahrscheinlich monoklin prismatisch (M.). Wird durch Wasser unter Ausscheidung von Zinkoxyd zersetzt (M.). Zur Konstitution vgl. G. — ● $(NH_4)_2Zn(SCN)_4 + 4H_2O$ (Walden, *Z. a. Ch.* **23**, 374; Rosenheim, Huldschinsky, *B.* **34**, 3913). *B.* Man löst Zinkcarbonat in 10%iger Rhodanwasserstoffsäure und engt nach Zusatz von 2 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid über konz. Schwefelsäure ein (R., H.). Weiße Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, Aceton, Alkoholen, Äther (R., H.). — $K_2Zn(SCN)_4 + 3H_2O$ (Walden, *Z. a. Ch.* **23**, 374). Farblose Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $Cs_2Zn(SCN)_4 + 2H_2O$ (Wells, *Am.* **28**, 268). Farblose Krystalle. Luftbeständig. Ziemlich leicht löslich in Wasser. ● ●

Cd $Cd(SCN)_2$ (Meitzendorff, *Ann. d. Physik* **56**, 81; Grossmann, *B.* **35**, 2666; vgl. Wells, *Am.* **30**, 147). Krystallinisch. — $Cd(SCN)_2 + NH_3$ (Grossmann, *B.* **35**, 2666). *B.* Durch Kochen von Ammoniumrhodanidlösung mit frisch gefälltem Cadmiumhydroxyd. Monokline (Dudenhausen, *B.* **35**, 2666) Krystalle, die sich mit Wasser zersetzen. — $Cd(SCN)_2 + 2NH_3$ (Meitzendorff, *Ann. d. Physik* **56**, 82; Grossmann, *B.* **35**, 2667). Weiße glänzende Krystalle (M.). Wird von Wasser zersetzt. — ● $NaCd(SCN)_3 + 3H_2O$ (Grossmann, *B.* **35**, 2668). *B.* Aus einer Lösung von 2 Mol. Natriumrhodanid und 1 Mol. Cadmiumrhodanid. Hexagonale (Dudenhausen, *B.* **35**, 2668) Krystalltafeln. — $CsCd(SCN)_3$ (Wells, *Am.* **30**, 148). Prismen oder Tafeln. F: 212—214°. Aus Wasser umkrystallisierbar. ● ● — ● $NH_4Cd(SCN)_2Br + H_2O$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 424). *B.* Aus Lösungen von 1 Mol. Ammoniumbromid und 1 Mol. Cadmiumrhodanid. Undurchsichtige Nadeln. Aus Wasser unzersetzt umkrystallisierbar. — $KCd(SCN)_2Br + H_2O$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 424). Undurchsichtige Nadeln. Aus Wasser unzersetzt umkrystallisierbar. ● ● — ● $(NH_4)_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$ (Walden, *Z. a. Ch.* **23**, 374; Grossmann, *B.* **35**, 2667). *B.* Aus Ammoniumrhodanid und $Cd(OH)_2$, neben dem Salz $Cd(SCN)_2 + NH_3$ (s. o.) (G.). Monokline (Beykirch, *B.* **35**, 2667) Krystalle. F: ca. 25° (G.). Etwas zerfließlich; unlöslich in Alkohol (G.). — $K_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$ (Walden, *Z. a. Ch.* **23**, 374; Grossmann, *B.* **35**, 2668; *Z. a. Ch.* **37**, 427). *B.* Aus Kaliumrhodanid und Cadmiumrhodanid (G.). Krystalltafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Rb_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$ (Grossmann, *B.* **35**, 2668). Sechsseitige Blättchen. ● ● — ● $(NH_4)_2Cd(SCN)_2Cl_2$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 423). *B.* Beim Eindampfen von Lösungen, die 2 Mol. Ammoniumchlorid und 1 Mol. Cadmiumrhodanid enthalten. Kugelige Krystalle mit gewölbten Flächen. Leicht löslich in Wasser; daraus unzersetzt umkrystallisierbar. — $(NH_4)_2Cd(SCN)_2Br_2$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 424). *B.* Durch schnelles Eindampfen einer Lösung von 2 Mol. Ammoniumbromid und 1 Mol. Cadmiumrhodanid. Undurchsichtige Nadeln. Spaltet mit Wasser leicht Ammoniumbromid ab. — $(NH_4)_2Cd(SCN)_2I_2$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 426). *B.* Entweder aus Lösungen, die 2 Mol. Ammoniumjodid und 1 Mol. Cadmiumrhodanid enthalten, oder aus solchen, die 2 Mol. Ammoniumrhodanid und 1 Mol. Cadmiumjodid enthalten. Krystallinische Krusten. — $K_2Cd(SCN)_2Cl_2$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 423). Körnige Krystalle. Aus Wasser unzersetzt umkrystallisierbar. — $K_2Cd(SCN)_2Br_2$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 424). Undurchsichtige Nadeln. Spaltet mit Wasser leicht Ammoniumbromid ab. — $K_2Cd(SCN)_2I_2$ (Grossmann, *Z. a. Ch.* **37**, 426). Krystallinische Krusten. ● ● — $Cs_4Cd(SCN)_6 + 2H_2O$ (Wells, *Am.* **30**, 148). *B.* Aus konz. Lösungen der Komponenten bei Überschuß von Cäsiumrhodanid. Quadratische Tafeln. Gibt zwischen 80—90° Wasser ab und schmilzt bei 110—120°. — $Ba_4Cd(SCN)_{10} + 10H_2O$ (Walden, *Z. a. Ch.* **23**, 374; Grossmann, *B.* **35**, 2668). *B.* Aus dem Filtrat des Gemisches der Lösungen von 1 Mol. Bariumrhodanid und 1 Mol. Cadmiumrhodanid (G.). Vierseitige Tafeln (G.). Zerfließlich (G.).

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 149.

Cu Cupro

CuSCN. *B.* Man fällt eine Cuprosalzlösung durch Kaliumrhodanid (PORRET, *Gilberts Annalen der Physik* **53**, 194, 197). Aus einer Cuprisulfatlösung, die man mittels Ferrosulfat reduziert, und Kaliumrhodanidlösung (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 85; vgl. LIEBIG, *A.* **50**, 347); auch ohne Reduktionsmittel aus Cupriverbindungen, wenn die Lösungen hinreichend verdünnt sind (CLAUS, *J. pr.* [1] **15**, 401; MEITZENDORFF). Zur Bildung vgl. ferner: PARKER, ROBINSON, *J.* **1890**, 2690; ROHLAND, *Z. a. Ch.* **18**, 323; HAUSMANN, *Z. a. Ch.* **40**, 120, 125. Weißes Pulver. D_{15}^{5}: 2,846 (BLOUNT, *The Analyst* **19**, 93; vgl. HAMPE, *Ch. Z.* **17**, 1692). Praktisch unlöslich in Wasser; über die geringe Löslichkeit vgl. KOHLRAUSCH, ROSE, *Ph. Ch.* **12**, 241; s. auch KOHLRAUSCH, *Ph. Ch.* **44**, 224. Ist im frischgefällten Zustand völlig löslich in wäßr. Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit (Trennung von Zn, Fe usw.), im trocknen unter Hinterlassung eines gelben basischen Salzes (CLAUS). Unlöslich in verdünnten Säuren. Löslichkeit in Salzsäure und Salmiaklösung: VAN NAME, *Z. a. Ch.* **30**, 128. Löslich in Kaliumrhodanidlösung, durch Wasser wieder fällbar (HULL, *A.* **76**, 93; THURNAUER, *B.* **23**, 770). Beim Erhitzen wurden erhalten Stickstoff, Dicyan, Schwefelkohlenstoff, Schwefel, Kupfersulfid, Melon (S. 169) (vgl. VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **63**, 107) und Cyamelonkupfer (CLAUS; MEITZENDORFF; LIEBIG, *A.* **50**, 347). Wird durch Schwefelwasserstoff in Sulfür übergeführt (JAMIESON, *A.* **58**, 264; vgl. VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **58**, 140; **65**, 312). Beim Kochen mit 10%iger Kaliumcyanidlösung entstehen die Verbindungen $K[Cu_2(CN)_3] + H_2O$, $K[Cu(CN)_2]$ und $K_3[Cu(CN)_3(SCN)] + H_2O$ (ITZIG, *B.* **35**, 106). Von der Cuprorhodanidfällung wird analytisch viel Gebrauch gemacht (vgl. S. 146—148). — $10CuSCN + H_2N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (DEBUS, *A.* **82**, 274). Krystallinisch. Wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — $3CuSCN + 2H_2N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (DEBUS, *A.* **82**, 275). Weiße Täfelchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $CuSCN + H_2N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (DEBUS, *A.* **82**, 276). Gelbliche Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Alkoholische Kalilauge löst zu einer roten Flüssigkeit auf, die sich an der Luft unter Entfärbung zersetzt. — $CuSCN + NH_3$ (RICHARDS, MERIGOLD, *Z. a. Ch.* **17**, 247; vgl. auch MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 88; LITTERSCHEID, *Ar.* **239**, 339). *B.* Man löst Cuprohydroxyd in möglichst wenig wäßr. Ammoniak und setzt konz. Ammoniumrhodanidlösung zu. Weißes Krystallpulver. Verliert leicht Ammoniak und Rhodanwasserstoffsäure. — $CuSCN + 2^1/_2NH_3$ (RICHARDS, MERIGOLD, *Z. a. Ch.* **17**, 249). *B.* Man leitet trocknes Ammoniak über trocknes Cuprorhodanidpulver in einem eisgekühlten Rohr. Schwarzes Pulver (vgl. auch LITTERSCHEID, *Ar.* **239**, 339). Sehr unbeständig; gibt leicht Ammoniak ab (R., M.). — $(NH_4)Cu(SCN)_2 + 4(NH_4)_2S_2O_3$ (ROSENHEIM, STEINHÄUSER, *Z. a. Ch.* **25**, 108). *B.* Man löst frisch gefälltes Cuprorhodanid in einer gesättigten Lösung von Ammoniumthiosulfat. Krystallinisch. — $2CuCN + 3NH_4SCN$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 408). *B.* Man löst Cuprocyanid in stark konz. Ammoniumrhodanidlösung und läßt langsam verdunsten. Farblose, rhombisch pinakoidale (HÜLSEWIG, *Z. a. Ch.* **37**, 409) Tafeln. Wird an der Luft sofort undurchsichtig und riecht nach Ammoniumcyanid. Zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Cuprocyanid. — $K_6Cu(SCN)_7$ (THURNAUER, *B.* **23**, 770; vgl. auch WELLS, ROBERTS, *Am.* **28**, 263). *B.* Man verdunstet eine Lösung von 85—90 g Kaliumrhodanid mit 18 g Cuprorhodanid in 50 ccm Wasser in der Luftleere. Glasglänzende Prismen. Zerfließlich. Wird durch Wasser zersetzt. — $2CuCN + 3KSCN$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 408). *B.* Man löst Cuprocyanid in stark konz. Kaliumrhodanidlösung. Farblose rhombisch pinakoidale (HÜLSEWIG, *Z. a. Ch.* **37**, 410) Tafeln. Luftbeständig. Wasser scheidet Cuprocyanid ab. — $CuSCN + 3KCN$ (ITZIG, *B.* **35**, 108; GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 407). *B.* Entsteht neben Kaliumcuprocyaniden bei der Einw. von frischgefälltem Cuprorhodanid auf Kaliumcyanidlösung (I.; G.). Man löst 1 Mol. Cuprocyanid in einer wäßr. Lösung von 2 Mol. Kaliumcyanid, fügt 1 Mol. Kaliumrhodanid hinzu und dampft ab (G.). Farblose Nädelchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (I.). Mit Kupfersulfat entsteht eine gelbe, braun und schließlich blauschwarz werdende Fällung (I.). Sublimat erzeugt einen weißen, in warmem Wasser leicht löslichen, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $3K[Cu(CN)_2] + 2K[Hg(CN)_2(SCN)]$, bezw. ein hellgelbes, amorphes, in Wasser unlösliches Produkt (I.). — $CsCu(SCN)_2$ (WELLS, ROBERTS, *Am.* **28**, 262). Farblose Prismen. Luftbeständig. Wird durch Wasser zersetzt. — ● $SrCs_3Cu_2(SCN)_7$ (WELLS, MERRIAM, *Am.* **28**, 274). *B.* Man löst 5 g Cuprorhodanid in einer Lösung von 30 g Strontiumrhodanid und 30 g Cäsiumrhodanid. Tetragonal bisphenoidal (BLAKE, *Z. Kr.* **38**, 106). D: 2,8820 (B.). — $BaCs_3Cu_2(SCN)_7$ (WELLS, *Am.* **28**, 273). Farblose, tetragonal bisphenoidale (BLAKE, *Z. Kr.* **38**, 105) Krystalle. D: 2,9237 (B., *Z. Kr.* **38**, 107). Luftbeständig. Wird durch Wasser zersetzt. ● ●

Cupri

$Cu(SCN)_2$ (CLAUS, *J. pr.* [1] **15**, 402; MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 88; HULL, *A.* **76**, 94). *B.* Bildet sich in konz. Lösungen von Cuprisalz und Kaliumrhodanid. Schwarzes Krystallpulver (vgl. auch LITTERSCHEID, *Ar.* **239**, 339). Löslich in wäßr. Ammoniak mit blauer Farbe (vgl. dagegen CLAUS); Löslichkeit in Ammoniak: HORN, *Am.* **37**, 471. Löslich in Essigsäuremethylester (NAUMANN, *B.* **42**, 3790). Zersetzt sich etwas über 100° (CLAUS); bei der trocknen Destillation entstehen Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff,

Schwefel und ein brauner Rückstand (CLAUS). Zersetzt sich mit Wasser (CLAUS; MEITZENDORFF) und mit Alkohol (CLAUS) unter Bildung von Cuprorhodanid. Kalilauge zersetzt in Cupro- und Cuprirhodanid (CLAUS). Stark konz. Kaliumrhodanidlösung löst unter Entwicklung von Rhodanwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit, aus der Wasser Cuprorhodanid und Cuprocuprirhodanid fällt (HULL; vgl. CLAUS). Über Oxydationswirkungen von Cuprirhodanid auf organische Substanzen vgl. SCHAER, *Ar.* **239**, 617. — $Cu(SCN)_2 + 2NH_3$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 92; LITTERSCHEID, *Ar.* **239**, 337; KOHLSCHÜTTER, *B.* **37**, 1156; HORN, *Am.* **37**, 480; GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **58**, 269). *B.* Aus verdünnten ammoniakalischen Lösungen von Cuprirhodanid (vgl. auch HORN, *Am.* **39**, 208); 100 g Lösung dürfen nicht über 5,11 g Cuprirhodanid und 250 g Ammoniak enthalten (H., *Am.* **37**, 471). Blaue, wahrscheinlich orthorhombische (H.) Nadeln. Unlöslich in Wasser (K.; H.; vgl. M.), mit dem es sich bei längerer Berührung zersetzt (L.). Ziemlich beständig (L.; H.); schmilzt bei mäßigem Erhitzen unter Zersetzung (M.). — $Cu(SCN)_2 + 4NH_3$ (RICHARDS, MERIGOLD, *Z. a. Ch.* **17**, 250; LITTERSCHEID, *Ar.* **239**, 338; KOHLSCHÜTTER, *B.* **37**, 1156; HORN, *Am.* **37**, 480). *B.* Aus stark ammoniakalischen Lösungen von Cuprirhodanid (vgl. auch HORN, *Am.* **39**, 208). Tiefblaue hexagonale Trapezoeder (H.; vgl. L.; K.). Gibt an der Luft Ammoniak ab und wird hellblau. Löslich in Wasser (K.; H.) mit violetter Farbe (K.); viel Wasser fällt ein basisches Salz (H.; vgl. R., M.). Wird durch verdünnte Säuren zersetzt (R., M.). — $Cu(SCN)_2 + 5NH_3$ (HORN, *Am.* **39**, 208). *B.* Aus $Cu(SCN)_2 + 4NH_3$ und flüssigem Ammoniak. Tiefdunkelblaue Schuppen. Äußerst unbeständig.

Cupro-cupri $2CuSCN + Cu(SCN)_2$ (HULL, *A.* **76**, 94). *B.* Man löst Cuprirhodanid in einer erwärmten alkoholischen Kaliumrhodanidlösung und verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme. Auripigmentgelbes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Kaliumrhodanidlösung. Wird von Salzsäure nicht verändert. Lagert nicht Ammoniak an (LITTERSCHEID, *Ar.* **239**, 340).

Ag AgSCN. Zur Konstitution vgl. LEY, SCHÄFER, *Z. El. Ch.* **8**, 695. — Über Umwandlung der Silberhalogenide in Silberrhodanid s. VOLHARD, *A.* **190**, 24 ff. — Körniger Niederschlag (GÖSSMANN, *A.* **100**, 76). Praktisch unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Über die geringe Löslichkeit in Wasser s.: KÜSTER, THIEL, *Z. a. Ch.* **33**, 139; ABEGG, COX, *Ph. Ch.* **46**, 2, 11; BÖTTGER, *Ph. Ch.* **46**, 556, 603; **56**, 92; HILL, *Am. Soc.* **30**, 68. Löslich in Ammoniak unter Bildung von $AgSCN + NH_3$. Löslich in überschüssiger Ammonium- und Alkalirhodanidlösung (VAN NAME, *C.* **1901** I, 342; *Z. a. Ch.* **26**, 235); Löslichkeit in Kaliumrhodanidlösung: HELLWIG, *Z. a. Ch.* **25**, 184; FOOTE, *Am.* **30**, 331; über die Konstitution dieser Lösungen vgl. BODLÄNDER, EBERLEIN, *Z. a. Ch.* **39**, 213. Löslichkeit in 3-n-Silbernitratlösung: HELLWIG, *Z. a. Ch.* **25**, 178. Unlöslich in Essigsäuremethylester (NAUMANN, *B.* **42**, 3790). Darstellung einer kolloidalen Lösung: LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **72**, 44; vgl. HAUSMANN, *Z. a. Ch.* **40**, 119. Bildungswärme: JOANNIS, *C. r.* **94**, 799; *A. ch.* [5] **26**, 542. Elektrisches Leitvermögen: BÖTTGER. Kann bei 110—120° getrocknet werden, zersetzt sich aber bei höherer Temperatur (VAN NAME). Zersetzt sich im trocknen Chlorstrom zu Silberchlorid, Chlorschwefel und Chlorcyan (VÖLCKEL, *A.* **43**, 99; vgl. KÜSTER, THIEL, *Z. a. Ch.* **33**, 130). Wird durch verdünnte saure Lösungen von Chlormetallen oder Brommetallen nicht oder nur teilweise in Chlorsilber bezw. Bromsilber verwandelt (VOLHARD, *A.* **190**, 24). Verhalten gegen Schwefelwasserstoff: VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **58**, 140. Wird durch alkalische Formaldehydlösung in kurzer Zeit quantitativ zu Silber reduziert (VANINO, *B.* **31**, 3136). In der Maßanalyse wird von der Rhodansilber-Fällung viel Gebrauch gemacht (vgl. VOLHARD, *A.* **190**, 3). Anwendung in der Gewichtsanalyse: VAN NAME. Über analytische Verwendung s. auch S. 146—148. — $AgSCN + 2AgNO_3$ (HELLWIG, *Z. a. Ch.* **25**, 178). Durchsichtige Krystallnadeln. Luft- und lichtbeständig. Überzieht sich bei Gegenwart von Wasser mit einer Schicht Silberrhodanid. Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig unter Hinterlassung einer in Salpetersäure löslichen Masse. — $AgSCN + NH_3$ (GINTL, *J.* **1869**, 316; WEITH, *Z.* **1869**, 381; vgl. GÖSSMANN, *A.* **100**, 76. Vgl. auch PETERS, *B.* **41**, 3176, 3178, 3182). Krystallblättchen. Verliert an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak. — ● $NH_4[Ag(SCN)_2]$ (GÖSSMANN, *A.* **100**, 76; FLEISCHER, *A.* **179**, 232). Schneeweiße Nadeln. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $NH_4[Ag(SCN)_2] + 4(NH_4)_2S_2O_3$ (ROSENHEIM, STEINHÄUSER, *Ch. Z.* **25**, 106). Flächenreiche Krystalle. Löslich in Wasser. — $K[Ag(SCN)_2]$. *B.* Aus einer warm gesättigten Lösung von Silberrhodanid in Kaliumrhodanid (HULL, *A.* **76**, 96; HELLWIG, *Z. a. Ch.* **25**, 183). Man gibt Silberrhodanid zur Mutterlauge von $K_2[Ag(SCN)_3]$ (WELLS, *Am.* **28**, 265). Farblose rhombenförmige Blättchen (W.). Schmilzt bei 140° unzersetzt (HU.). Wird durch Wasser zersetzt (HU.; HE.); über den Lösungszustand vgl. BODLÄNDER, EBERLEIN, *Z. a. Ch.* **39**, 213. — $Cs[Ag(SCN)_2]$ (WELLS, *Am.* **28**, 264). *B.* In der gesättigten Lösung von 50 g Cäsiumrhodanid werden 36 g Silberrhodanid unter Erhitzen gelöst. Prismatische Krystalle. Bildet leicht übersättigte Lösungen. — $Ca[Ag(SCN)_2]_2 + 2H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 270). *B.* Aus der Lösung von

15 g Silberrhodanid in einer konz. Lösung von 50 g Calciumrhodanid. Farblose luftbeständige Prismen. — $Sr[Ag(SCN)_2]_2 + 2 H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 270). *B.* Aus einer konz. Lösung von 45 g Strontiumrhodanid und 15 g Silberrhodanid. Farblose luftbeständige Platten. — $Ba[Ag(SCN)_2]_2 + 2 H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 269). *B.* Aus stark konz. Lösungen von 50 g $Ba(SCN)_2$ und 40 g Silberrhodanid. Farblose Prismen. Luftbeständig. — $Zn[Ag(SCN)_2]_2$ (WELLS, *Am.* **28**, 269). *B.* Durch Lösen von 2,5 g Silberrhodanid in einer sehr konz. Lösung von 85 g Zinkrhodanid und darauffolgendes Verdünnen der Lösung. Farblose prismatische Kryställchen. Luftbeständig. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $CdCs_2[Ag(SCN)_2]_4 + 2 H_2O$ (WELLS, *Am.* **30**, 150). Hexagonale Prismen oder diamantglänzende Schuppen. — $Cd_3Cs_4[Ag(SCN)_2]_{10} + 6 H_2O$ (WELLS, *Am.* **30**, 151). Krystallinisch. ● ● — ● $K_2[Ag(SCN)_3]$. *B.* Aus konzentrierten wäßrigen Lösungen von 50 g Kaliumrhodanid und 28 g Silberrhodanid (WELLS, *Am.* **28**, 265). Durch Zerfall von $K_3[Ag(SCN)_4]$ bei gewöhnlicher Temperatur (FOOTE, *Am.* **30**, 336). Große durchsichtige Krystalle (W.). An der Luft vollkommen beständig (W.). Über den Lösungszustand vgl. BODLÄNDER, EBERLEIN, *Z. a. Ch.* **39**, 213. — $Cs_2[Ag(SCN)_3]$ (WELLS, *Am.* **28**, 263). *B.* Durch Auflösen von 17 g Silberrhodanid in einer wäßr. Lösung von 50 g Cäsiumrhodanid. Farblose Prismen. Luftbeständig. — $MgCs_2[Ag(SCN)_3]_2 + 2 H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 275). *B.* Scheidet sich aus einer Lösung von 21 g Magnesiumrhodanid, 38 g Cäsiumrhodanid und 15 g Silberrhodanid aus. Farblose Krystalle. Wird durch Wasser nicht zersetzt. — $CaCs_2[Ag(SCN)_3]_2 + 2 H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 275). Farblose Krystalle. Wird durch Wasser nicht zersetzt. — $BaRb_2[Ag(SCN)_3]_2 + 2$ (?) H_2O (WELLS, *Am.* **30**, 186). Krystallinisch. — $CdCs_2[Ag(SCN)_3]_2$ (+ $2 H_2O$) (WELLS, *Am.* **30**, 149). Krystallinisch. Verliert an der Luft leicht Wasser. — $CoCs_2[Ag(SCN)_3]_2 + 2 H_2O$ (SHINN, WELLS, *Am.* **29**, 477). *B.* Man sättigt eine heiße konz. Lösung von 20 g Kobaltrhodanid und mindestens 10 g Cäsiumrhodanid mit 2—3 g Silberrhodanid. Blaßrosafarbige Platten, die an trockner Luft etwas violett werden. Schmilzt gegen 180° zu einer hellgrünen Flüssigkeit, die beim Erstarren violett wird. Wasser greift langsam an. Verliert leicht Wasser und wird dunkelgrün. ● ● — ● $K_3[Ag(SCN)_4]$. *B.* Aus konz. wäßr. Lösungen von 50 g Kaliumrhodanid und 15 g Silberrhodanid (WELLS, *Am.* **28**, 265). Durchsichtige Prismen (W.), die bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Kaliumrhodanid und $K_2[Ag(SCN)_3]$ zerfallen (FOOTE, *Am.* **30**, 336; vgl. W.). Über den Lösungszustand vgl. BODLÄNDER, EBERLEIN, *Z. a. Ch.* **39**, 213. — $Cs_3[Ag(SCN)_4]$ (WELLS, *Am.* **28** 263). *B.* Aus 50 g Cäsiumrhodanid und 10 g Silberrhodanid. Farblose oktaedrische Krystalle. Luftbeständig. — $BaK_4[Ag(SCN)_4]_2 + H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 283). *B.* Durch Verdunsten einer Lösung von etwa 135 g Bariumrhodanid, 95 g Kaliumrhodanid und 115 g Silberrhodanid in wenig Wasser über Schwefelsäure. Rechtwinklige Pyramiden. Sehr leicht löslich in wenig Wasser; wird durch viel Wasser zersetzt. — $BaRb_4[Ag(SCN)_4]_2 + H_2O$ (WELLS, *Am.* **30**, 185). Prismatische Krystalle. — $ZnCs[Ag(SCN)_4] + H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 279). *B.* Aus der Lösung von 43 g Zinkrhodanid, 11 g Cäsiumrhodanid und 1,25 g Silberrhodanid in 100 ccm Wasser. Farblose glänzende Krystalle von rhombischem Habitus. Verliert an der Luft Wasser und wird undurchsichtig und spröde. ● ● — ● $SrCs_3Ag_2(SCN)_7$ (WELLS, *Am.* **28**, 274). Gleicht der entsprechenden Bariumverbindung. Tetragonal bisphenoidisch (BLAKE, *Z. Kr.* **38**, 105). D: 2,9688 (B., *Z. Kr.* **38**, 107). — $BaCs_3Ag_2(SCN)_7$ (WELLS, *Am.* **28**, 272). Farblose, tetragonal bisphenoidische (BLAKE, *Z. Kr.* **38**, 105) Krystalle. D: 3,0255 (B., *Z. Kr.* **38**, 107). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° etwa 92 Tle. der Substanz, die durch viel Wasser zersetzt wird. ● ● — $ZnCs_2Ag(SCN)_5$ (WELLS, *Am.* **28**, 280). *B.* Aus einer Lösung von 5,4 g Zinkrhodanid, 46 g Cäsiumrhodanid und 2,5 g Silberrhodanid in 125 ccm Wasser. Glänzend weiße Nadeln. Luftbeständig. — $Zn_2CsAg_3(SCN)_8$ (WELLS, *Am.* **28**, 280). *B.* Beim Abkühlen einer Lösung von 138 g Cäsiumrhodanid und 21 g Zinkrhodanid in 750 ccm Wasser, die heiß mit Silberrhodanid gesättigt war. Farblose Blättchen. Luftbeständig. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser schneller zersetzt. — $Zn_2CsAg_4(SCN)_9$ (WELLS, *Am.* **28**, 282). *B.* Beim Stehen einer Lösung von 5,5 g Zinkrhodanid, 92 g Cäsiumrhodanid und kleinen Mengen Silberrhodanid in 700 bis 800 ccm Wasser unter Zusatz von Ammoniumrhodanid. Farblose luftbeständige Krystalle von wechselndem Habitus. Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Über Goldrhodanid vgl.: CLEVE, *J. pr.* [1] **94**, 16; SKEY, *Chem. N.* **16**, 201. — *Au* $AuSCN + NH_3$ (CLEVE, *J. pr.* [1] **94**, 17; vgl. auch PETERS, *B.* **41**, 3178, 3183). *B.* Beim Fällen von Kaliumaurorhodanid mit Ammoniak. Farblose Kryställchen. Schwer löslich in kaltem Wasser; liefert mit kaltem Wasser Ammoniak und ein grünes Pulver. Löslich in Ammoniak. Schwärzt sich durch allmähliche Zersetzung. Säuren zersetzen. Silbernitrat gibt Silberrhodanid. — $KAu(SCN)_2$ (CLEVE, *J. pr.* [1] **94**, 16). *B.* Man setzt zu einer 80° warmen Kaliumrhodanidlösung solange Aurichlorid, als der entstehende Niederschlag sich löst. Strohgelbe Prismen. Schmilzt über 100° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Addition von Ammoniak: PETERS, *B.* **41**, 3178, 3183; vgl. CLEVE.

$KAu(SCN)_4$ (CLEVE, *J. pr.* [1] **94**, 15). *B.* Beim Versetzen einer überschüssigen, kalten Kaliumrhodanidlösung mit neutralem Aurichlorid. Orangerote Nadeln. Löslich in Alkohol und Äther; wird durch Wasser zersetzt. Zersetzt sich schon wenig über 100°. Einw. von Ammoniak: CLEVE; PETERS, *B.* **41**, 3178, 3183.

Al Aluminiumrhodanid ist nur im unreinen Zustande dargestellt worden (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 72; vgl. STEIN, *J.* **1883**, 1700). Aluminiumrhodanid ist in Äther löslich (STEIN). Die wäßr. Lösung dissoziiert beim Kochen nicht (LIECHTI, SUIDA, *J.* **1883**, 1785), färbt sich aber am Licht intensiv rot (LIESEGANG, *J.* **1893**, 133). — Basische Aluminiumrhodanide s. bei HAUFF, D. R. P. 42682, *B.* **21** Ref., 327. Die basischen Salze finden als Beizen in der Färberei und im Zeugdruck Verwendung. — $K_3[Al(SCN)_6] + 4H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1114; *Z. a. Ch.* **27**, 302). *B.* Durch Einw. von Rhodanwasserstoffsäure auf frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd und Zusatz von Kaliumrhodanid. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Tl TlSCN (KUHLMANN, *C. r.* **55**, 887; HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 481; CARSTANJEN, *J. pr.* [1] **102**, 145; FRONMÜLLER, *B.* **11**, 91, 94). *B.* Aus einer Thallosalzlösung auf Zusatz von Alkalirhodanid (K.; H.; C.; NOYES, ABBOT, *Ph. Ch.* **16**, 127; vgl. BÖTTGER, *Ph. Ch.* **46**, 568). Durch Kochen einer Lösung von Thallocyanid mit Schwefel oder durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Thallothallicyanid (F.). Tetragonale (MILLER, *J.* **1865**, 245) Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (H.). Löslichkeit in Wasser: N., A., *Ph. Ch.* **16**, 130; B., *Ph. Ch.* **46**, 603; in 1 Liter Wasser von 20° lösen sich 0,315 g (BÖTTGER). Beeinflussung der Löslichkeit durch andere Thallosalze: NOYES, *Ph. Ch.* **6**, 248; N., A., *Ph. Ch.* **16**, 131; durch Kaliumrhodanid: NOYES. Leitfähigkeit: N., A., *Ph. Ch.* **16**, 135; B., *Ph. Ch.* **46**, 569. — Thallokaliumrhodanid (CARSTANJEN, *J. pr.* [1] **102**, 145). Prismatische Krystalle. — $Tl_4Cs(SCN)_5$ (WELLS, *Am.* **28**, 270). Schwachgelbe Krystalle. Luftbeständig.

Y $Y(SCN)_3 + 6H_2O$ (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] **18**, 198).

La $La(SCN)_3 + 7H_2O$ (CLEVE, *Bl.* [2] **21**, 198). Zerfließliche Nadeln.

Ce $Ce(SCN)_3 + 7H_2O$ (JOLIN, *Bl.* [2] **21**, 534). Farblose Prismen. Löslich in Alkohol.

Di $Di(SCN)_3 + 6H_2O$ (Di: Gemisch von Neodym und Praseodym) (CLEVE, *Bl.* [2] **21**, 248).

Sm $Sm(SCN)_3 + 6H_2O$ (CLEVE, *Bl.* [2] **43**, 166). Zerfließliche Nadeln.

Er $Er(SCN)_3 + 6H_2O$ (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] **18**, 198).

Ti $(NH_4)_3[Ti(SCN)_6] + 6H_2O$ (STÄHLER, *B.* **38**, 2626). Braun. — $K_3[Ti(SCN)_6] + 6H_2O$ (STÄHLER, *B.* **38**, 2626). Violett.

$TiO(SCN)_2 + 2H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **28**, 168). *B.* Aus einer Lösung von Titansäurehydrat in 10%iger wäßr. Rhodanwasserstoffsäure. Braunrotes Krystallpulver. Löslich in kaltem Wasser ohne Zersetzung. Gibt mit Ferrisalzen die Rhodanidreaktion. — $K_2[TiO(SCN)_4] + H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **28**, 169). Dunkelrote, rhombische Krystalle. Hygroskopisch. Löslich in Wasser unter allmählicher Zersetzung.

Zr $Zr_2O_3(SCN)_2 + 5H_2O$ (ROSENHEIM, FRANK, *B.* **40**, 805). *B.* Aus einer Lösung von Zirkonhydroxyd in 10%iger wäßr. Rhodanwasserstoffsäure. Weißes amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther.

Sn $Sn(SCN)_2$ (CLASEN, *J. pr.* [1] **96**, 352). *B.* Durch Lösen von Stannohydroxyd in wäßr. Rhodanwasserstoffsäure. Citronengelb. Löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich beim Erhitzen schwarz und schmilzt unter Zersetzung. Kalilauge fällt schwarzes Stannooxyd.

● $Na_2[Sn(SCN)_6] + 6H_2O$ (WEINLAND, BAMES, *Z. a. Ch.* **62**, 257). *B.* Aus Natriumstannihexachlorid und Natriumrhodanid in absolutem Alkohol. Farblose flachprismatische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert in der Luftleere über Schwefelsäure kein Wasser. — $K_2[Sn(SCN)_6] + 4H_2O$ (WEI., BA., *Z. a. Ch.* **62**, 258). Plattenförmige oder

prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg[Sn(SCN)_6] + 6 H_2O$ (WEI., BA., *Z. a. Ch.* **62**, 258). Vier- oder sechsseitige Blättchen. Hygroskopisch. — $Ca[Sn(SCN)_6] + 7 H_2O$ (WEI., BA., *Z. a. Ch.* **62**, 158). Rechtwinklig vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Sr[Sn(SCN)_6] + 12 H_2O$ (WEI., BA., *Z. a. Ch.* **62**, 258). Nadeln. ● ●

Pb

$Pb(SCN)_2$ (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **15**, 546; HALL, *Am. Soc.* **24**, 570). *B.* Durch Einw. von Kaliumrhodanid auf Bleiacetat (L.) oder Bleinitrat (H.; BÖTTGER, *Ph. Ch.* **46**, 576). Farblose monokline (SCHABUS, *J.* **1850**, 362) Krystalle. D: 3,82 (SCH.). Sehr wenig löslich in kaltem, löslicher in heißem Wasser ohne Zersetzung (H.; vgl. L.); Löslichkeit in Wasser: H.; B., *Ph. Ch.* **46**, 603; 1 Liter Wasser von 20° löst 0,450 g (B.). Bildungswärme: JOANNIS, *C. r.* **94**, 799; *A. ch.* [5] **26**, 542. Leitfähigkeit: B., *Ph. Ch.* **46**, 576, 602. Fängt bei 190° bis 195° an, sich zu zersetzen (KRÜSS, *B.* **17**, 1767). Trocknes Chlor zersetzt zu S_2Cl_2 und Cyanurchlorid (L.). Warme Salpetersäure zersetzt unter heftiger Reaktion zu Bleisulfat (L.). Wird von Schwefelwasserstoff in Bleisulfid übergeführt (JAMIESON, *A.* **58**, 266; vgl. VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **58**, 140; **65**, 312). — ● $Pb(OH)(SCN)$ (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **15**, 546; HALL, *Am. Soc.* **24**, 570; STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **38**, 441). *B.* Beim Zusetzen von Kaliumrhodanid zu einer Lösung von basischem Bleiacetat (H.). Aus dem neutralen Bleirhodanid beim Versetzen mit Ammoniak bis zur Alkaleszenz (ST.). Krystallnadeln (H.; vgl. L.). Unlöslich in Wasser (L.). — $PbCl(SCN)$ (GRISSOM, *Am.* **10**, 229). Krystalle. — $PbBr(SCN)$ (GRISSOM, *Am.* **10**, 230). Krystalle. ● ● — $3 Pb(SCN)_2 + PbI_2$ (GRISSOM, THORP, *Am.* **10**, 230). Krystallinisch. — $Pb(SCN)_2 + 6 PbO + H_2O$ (?) (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **38**, 440). *B.* Aus Bleihydroxyd und Kaliumrhodanid als voluminöser Niederschlag; aus Bleirhodanid und Natronlauge als gelbe Kryställchen; ferner bildet es sich beim Versetzen von Pb(OH)(SCN) mit 0,095 n-Natronlauge. — $PbK_6(SCN)_8 + 2 H_2O$ (WELLS, WALLBRIDGE, *Am.* **28**, 259). Weiße prismatische Krystalle. Luftbeständig. — $PbK(SCN)_3$ (WELLS, WALLBRIDGE, *Am.* **28**, 258). Weiße Krystalle. Luftbeständig, wird aber durch Wasser zersetzt. — $PbCs_3(SCN)_5$ (WELLS, WALLBRIDGE, *Am.* **28**, 258). Farblose monokline Krystalle. Luftbeständig.

V

● $(NH_4)_3V(SCN)_6 + 4 H_2O$ (CIOCI, *Z. a. Ch.* **19**, 311). *B.* Man versetzt eine Lösung von Vanadinsulfat mit der berechneten Menge NH_4SCN, dampft auf dem Wasserbade ein und zieht mit 95%igem Alkohol aus. Dunkelgrüne Krystalle; in gepulvertem Zustand blutrot. Sehr leicht löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe; die Lösung wird beim Stehen grün, nimmt aber beim Erhitzen wieder die ursprüngliche Farbe an. Löslich in Alkohol. Kryoskopisches Verhalten: C. Die wäßr. Lösung zersetzt sich mit Alkalihydroxyden unter Bildung von Ammoniak und Vanadiumhydroxyd $V(OH)_3$. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure alles Wasser. — $Na_3V(SCN)_6 + 12 H_2O$ (CIOCI, *Z. a. Ch.* **19**, 313). Granatrote Tafeln oder Blättchen. Sehr hygroskopisch. F: 68°. Kryoskopisches Verhalten: C. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure sein Wasser. Zersetzt sich bei 110°. — $K_3V(SCN)_6 + 4 H_2O$ (LOCKE, EDWARDS, *Am.* **20**, 604; CIOCI, *Z. a. Ch.* **19**, 308). Sehr leicht löslich in Wasser unter denselben Erscheinungen wie das entsprechende Ammoniumsalz. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther mit grüner Farbe (C.). Kryoskopisches Verhalten: C. Verliert über Schwefelsäure oder bei 100° alles Wasser und zersetzt sich bei 110° (C.). Wird durch Ammoniak, Alkalisalze und Erdalkalisalze zersetzt. ● ●

● $(NH_4)_2VO(SCN)_4 + 5 H_2O$ (KOPPEL, GOLDMANN, *Z. a. Ch.* **36**, 290). *B.* Man reduziert eine stark konz. Lösung von Ammoniumvanadat in Schwefelsäure mit schwefliger Säure, versetzt sie mit Ammoniak bis zur Niederschlagsbildung, löst in der neutralen Lösung viel Ammoniumrhodanid auf und schüttelt mit Äthylacetat aus. Dunkelblaue rhombische (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **36**, 292) Krystalle. F: ca. 58°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Amylalkohol und Äthylacetat. Luftbeständig. — $K_2VO(SCN)_4 + 5 H_2O$ (KOPPEL, GOLDMANN, *Z. a. Ch.* **36**, 292). Tiefblaue rhombische (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **36**, 293) Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Amylalkohol und Äthylacetat. ● ●

Bi

$Bi(SCN)_3$ (BENDER, *B.* **20**, 723; vgl. MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 63). *B.* Aus Wismuthydroxyd und verdünnter Rhodanwasserstoffsäure (D: 1,006). Gelbe rhombische (MUTHMANN, *B.* **20**, 725) Krystalle. Wird schon durch kaltes Wasser zersetzt; löslich in kalter Salpetersäure unter Zersetzung. Zersetzt sich bei 80°. — $Bi(SCN)_3 + 14 H_2O$ (ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 214). *B.* Durch Einengen einer Lösung von Wismutcarbonat in überschüssiger 10%iger Rhodanwasserstoffsäure im Vakuum über Schwefelsäure. Tiefrote Nadeln Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung weißer basischer Wismutsalze. — $Bi(OH)(SCN)_2 + 5 H_2O$ (ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 214; vgl. MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 83). *B.* Durch

Sättigen einer warmen 10—12%igen Rhodanwasserstoffsäure mit Wismutcarbonat und Versetzen mit Alkohol. Goldglänzende Schuppen. — $Bi(SCN)_3 + 2Bi_2O_3 + 2H_2O$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 83; vgl. Ro., Vo., *Z. a. Ch.* **48**, 214). Gelbes Pulver. Hinterläßt beim Glühen unter Luftabschluß Wismutsulfid, beim Glühen an der Luft Wismutoxyd. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Wismutoxyd. — ● $(NH_4)_3[Bi(SCN)_6] + 5H_2O$ (ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 215). *B.* Durch Einengen einer stark rhodanwasserstoffsauren Lösung von 1 Mol. Wismutcarbonat unter Zusatz von ca. 6 Mol. Ammoniumrhodanid über Schwefelsäure. Ziegelrote Schuppen. — $Na_3[Bi(SCN)_6]$ (ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 215). Tiefrote Prismen. — $K_3[Bi(SCN)_6]$ (VANINO, HAUSER, *Z. a. Ch.* **28**, 220; ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 214). Ziegelrote prismatische Krystalle. Luftbeständig (V., H.). Leicht löslich in Alkohol (V., H.). Wasser zersetzt sofort unter Abscheidung basischer Salze (Ro., Vo.). ● ● — $K_9Bi(SCN)_{12}$. Tiefrote Krystalle. Löslich in Alkohol (VANINO, HAUSER, *Z. a. Ch.* **28**, 221). Konnte von ROSENHEIM, VOGELSANG (*Z. a. Ch.* **48**, 215) nicht erhalten werden.

Cr Chromo — $Cr(SCN)_2$ ist in wäßr. Lösung lichtempfindlich, indem es seine Farbe ändert (SPERANSKI, *J.* **1897**, 228). — $Na_3Cr^{I}(SCN)_5$ + 10 oder 11 H_2O (KOPPEL, *Z. a. Ch.* **45**, 359). *B.* Man trägt feuchtes Chromoacetat unter Ausschluß von Luft und Einleiten von Kohlendioxyd in eine konz. Lösung von Natriumrhodanid ein. Dunkelblaue Nadeln. Sehr unbeständig.

Chromi — $Cr(SCN)_3$ (CLASEN, *Z.* **1866**, 102; ROESLER, *A.* **141**, 195). Grüne amorphe Masse. Zerfließlich. Die wäßr. Lösung zersetzt sich rasch an der Luft. Beträchtlich löslich in organischen Lösungsmitteln (SPERANSKI, *J.* **1896**, 37). Die Gefrierpunktserniedrigung und die sehr geringe Leitfähigkeit der (dunkelroten) Lösung bestätigen die durch Fällungsreaktionen ebenfalls nachgewiesene äußerst geringe Dissoziation der Verbindung (SP.). Allmählich tritt, besonders unter dem Einfluß des Lichtes, hydrolytische Spaltung ein, wobei die Lösung sich grün färbt (SP.).

Komplexe Chromirhodanverbindungen mit einem Chromkern: a) Amminverbindungen, die in Lösung nicht in Ionen gespalten sind: $[Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3] + H_2O$ (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 137; WERNER, RICHTER, *Z. a. Ch.* **15**, 268, 273). *B.* Aus $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure (N.; W., R.); auch durch Elektrolyse (W., R.). Purpurrote, vier- oder sechsseitige Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. In wäßr. Lösung nicht ionisiert (W., R.). Zersetzt sich schon bei 50—60° (N.; W., R.). Gibt beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid wieder $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ (N.; W., R.). Nach W., R. existieren zwei isomere Formen dieser Verbindung. — $[Cr(NH_3)_3(SCN)_3]$ (WERNER, v. HALBAN, *B.* **39**, 2672). *B.* Man erhitzt Rhodanopentamminchromidirhodanid $[Cr(NH_3)_5(SCN)](SCN)_2$ so lange auf 130—140°, bis kein Ammoniak mehr zu riechen ist; daneben bildet sich Dirhodanotetramminchromirhodanid $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]SCN$. Hellrosafarbiges Pulver. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform, leicht löslich in Aceton, löslich in Piperidin, Chinolin, Benzylamin, Acetonitril; wird aus der Lösung durch Äther gefällt. — *b) Amminverbindungen und analoge Komplexverbindungen, deren Kationen das Chrom als Kern enthalten:* $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(OH)_2]SCN$ (WERNER, DUBSKY, *B.* **40**, 4091). *B.* Aus dem entsprechenden Bromid durch Kaliumrhodanid. Rosafarbige Krystalle. — ● $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]Cl$ wurde auf zweierlei Weise erhalten, ohne daß bisher festgestellt worden ist, ob beide Methoden dasselbe Salz oder zwei verschiedene, einander isomere Verbindungen liefern. 1. Man erhitzt Rhodanopentamminchromidirhodanid $[Cr(NH_3)_5(SCN)](SCN)_2$ bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches (etwa 30—40 Stunden) auf 130—140° und setzt das Reaktionsprodukt, das auch Trirhodanotriamminchrom $[Cr(NH_3)_3(SCN)_3]$ (s. o.) enthält, mit Salzsäure um (WERNER, v. HALBAN, *B.* **39**, 2672). 2. Man erhitzt Chloroaquotetramminchromidichlorid $[Cr(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ mit der 20-fachen Menge Wasser, der $3^1/_2$-fachen Menge Kaliumrhodanid und einigen Tropfen Essigsäure bis zum beginnenden Sieden und versetzt die orangerote Lösung nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure (PFEIFFER, TILGNER, *Z. a. Ch.* **55**, 365). Ziegelrotes bis orangerotes Krystallpulver (P., T.). 100 ccm der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 16° 1,96 bis 1,98 g (P., T.). Liefert bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung Chloroaquotetramminchromsulfat $[Cr(NH_3)_4(H_2O)Cl]SO_4$ (P., T., *Z. a. Ch.* **55**, 370). Gibt mit HCl, HBr und KI orangerote Niederschläge (P., T.). Die Rhodanreaktion mit $FeCl_3$ entsteht erst beim Erhitzen (P., T.). Gibt mit Äthylendiamin Triäthylendiaminchromsalz (P., T.). — $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]Br$ (PFEIFFER, TILGNER, *Z. a. Ch.* **55**, 366). Ziegelrotes bis orangerotes Krystallpulver. Gleicht in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Chlorid. — $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]_2SO_4$ (PFEIFFER, TILGNER, *Z. a. Ch.* **55**, 369). Ziegelrote bis orangerote Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe. — $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]NO_3$ (PFEIFFER, TILGNER,

Z. a. Ch. **55**, 368). Dunkelziegelrote Nädelchen. Leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe und neutraler Reaktion. Zersetzt sich bei 90°. Die wäßr. Lösung gibt mit HCl und HBr krystallinische orangerote Niederschläge. — $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]SCN$ (PFEIFFER, TILGNER, *Z. a. Ch.* **55**, 367). Orangerotes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. ● ● — ● $[Cr(NH_3)_5(SCN)]Cl_2$ (WERNER, v. HALBAN, *B.* **39**, 2670). *B.* Aus $[Cr(NH_3)_5(SCN)](SCN)_2$ und konz. Salzsäure. Beständig gegen kochende Salzsäure. — $[Cr(NH_3)_5(SCN)]Br_2$ (W., v. H., *B.* **39**, 2671). Dunkelorangefarbige Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $[Cr(NH_3)_5(SCN)](NO_3)_2$ (W., v. H., *B.* **39**, 2670). Hellorangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. — $[Cr(NH_3)_5(SCN)]Cr_2O_7$ (W., v. H., *B.* **39**, 2670). Bronzefarbige Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser. Färbt sich am Licht braun. — $[Cr(NH_3)_5(SCN)](SCN)_2$ (W., v. H., *B.* **39**, 2669). *B.* Durch Kochen von 15 g Chloropentamminchromidichlorid mit einer stark essigsauren, konz. Lösung der 6—8-fachen Menge Kaliumrhodanid. Orangefarbige bis rotbraune Krusten, stets verunreinigt. Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. ● ● — $[Cr(CON_2H_4)_6](SCN)_3$ (Hexaharnstoffchromrhodanid) (WERNER, KALKMANN, *A.* **322**, 325). *B.* Aus dem Hexaharnstoffchromichlorid und Kaliumrhodanid. Grüne Nadeln. F: 90°; geht beim Schmelzen, sowie beim Erwärmen der konz. wäßr. Lösung in Hexaharnstoffchromchromirhodanid $[Cr(CON_2H_4)_6][Cr(SCN)_6]$ über. Leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: W., K., *A.* **322**, 326. — *c) Chromirhodanide vom Typus* $(Me^I)_3[Cr(SCN)_6]$: ● $H_3[Cr(SCN)_6]$ (Chromirhodanwasserstoffsäure) ist nur in Lösung bekannt (ROESLER, *A.* **141**, 195). Letztere ist weinrot, stark sauer und bildet Salze des komplexen Anions $[Cr(SCN)_6]'''$, wie sich durch Fällungsreaktionen, kryoskopische Bestimmung und Leitfähigkeitsmessungen nachweisen läßt (MAGNANINI, *G.* **25** II, 373; SPERANSKI, *J.* **1896**, 37; CIOCI, *Z. a. Ch.* **19**, 314; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 293). Die Lösungen erleiden allmählich, besonders unter dem Einfluß des Lichtes, hydrolytische Spaltung und werden grün (SPERANSKI, *J.* **1896**, 37; **1897**, 228). Untersuchungen über das Absorptionsspektrum s. bei MAGNANINI. — $(NH_4)_3[Cr(SCN)_6] + 4H_2O$ (ROESLER, *A.* **141**, 189). Rhombisch (BLASS, *B.* **42**, 2295). — $(NH_4)_3[Cr(SCN)_6] + CH_3 \cdot CO_2H + H_2O$ (MAAS, SAND, *B.* **41**, 3374). Rotviolette rhombische (STEINMETZ, *Z. Kr.* **46**, 378) Nadeln. — $Na_3[Cr(SCN)_6]$ + aq (ROESLER, *A.* **141**, 189; MAGNANINI, *G.* **25** II, 376; CIOCI, *Z. a. Ch.* **19**, 314; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 294). Hellrote trikline (BLASS, *B.* **42**, 2295; vgl. STEINMETZ in *Groth, Chr. Kr.* **3**, 11) Krystalle. Zerfließlich; sehr leicht löslich in Wasser zu einer rotvioletten Lösung, die bei großer Verdünnung allmählich grün wird, aber beim Erwärmen wieder die ursprüngliche Farbe annimmt (CI.). Kryoskopisches Verhalten: CI. Absorptionsspektrum: M. Elektrisches Leitvermögen: M. Enthält, aus Alkohol krystallisiert, 7 Mol. (ROE.), aus Wasser umkrystallisiert, 12 Mol. Wasser (CI.; ROS., CO.), die im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° entweichen (CI.). Zersetzt sich bei 110° (CI.). Gegen Reagenzien weniger beständig als das entsprechende Kaliumsalz (ROE.). — $K_3[Cr(SCN)_6] + 4H_2O$ (ROESLER, *A.* **141**, 185; MAGNANINI, *G.* **25** II, 374; ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1114; *Z. a. Ch.* **27**, 294; vgl. ROSENHEIM, *B.* **42**, 2296). Dunkle pseudohexagonale (BLASS, *B.* **42**, 2295; vgl. VOIT, *A.* **141**, 187) Krystalle. D^{16}: 1,7107; $D^{17,5}$: 1,7051 (CLARKE, DUDLEY, *J.* **1877**, 43). Löslich in 0,72 Tln. Wasser oder 0,94 Tln. Alkohol (ROESLER). Kryoskopisches Verhalten und Absorptionsspektrum: MAGNANINI. Elektrische Leitfähigkeit: MAGNANINI; ROSENHEIM, COHN. Einfluß des Lichtes auf die Lösung: SPERANSKI, *J.* **1897**, 228. Verdünnte Salzsäure oder Natronlauge zersetzt in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen (ROESLER). Ammoniak zersetzt erst bei längerem Kochen (ROESLER). Alkalicarbonate und Ammoniumsulfid wirken überhaupt nicht (ROESLER). — $Ba_3[Cr(SCN)_6]_2 + 16H_2O$ (ROESLER, *A.* **141**, 191). Rubinrote Prismen. Zerfließlich. Verwittert an der Luft. — $Ag_3[Cr(SCN)_6]$ (ROESLER, *A.* **141**, 192). Braunroter voluminöser Niederschlag, der bei 100° 53,91% Wasser verliert und blaßrot wird. Unlöslich in wäßr. Ammoniak; löslich in Kaliumcyanidlösung mit kirschroter Farbe. Unempfindlich gegen Licht und Salpetersäure. Wird in wäßr. Suspension durch Natronlauge und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — $Pb_3[Cr(SCN)_6]_2 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$ (ROESLER, *A.* **141**, 193). Rosenroter Niederschlag, der sich leicht zersetzt. — $[Cr(CON_2H_4)_6][Cr(SCN)_6]$ (Hexaharnstoffchromchromirhodanid) (WERNER, KALKMANN, *A.* **322**, 326). Blaßrotes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. ● ● — *d) Chromidiammintetrarhodanide vom Typus* $Me^I[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$: ● $H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + 2H_2O$ (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 136; ESCALES, EHRENSPERGER, *B.* **36**, 2684). Rote Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton (E., E.). Wird durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt (N.). Die Verbindung existiert wahrscheinlich in 2 Modifikationen (E., E.). — $(NO)[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (Nitrosylchromidiammintetrarhodanid) (WERNER, RICHTER, *Z. a. Ch.* **15**, 266). *B.* Zu einer kalten gesättigten wäßr. Lösung von $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ setzt man 10 Volumprozente Salpetersäure (1 : 1). Dunkelbraune vierseitige Prismen. Nur in verschlossenen Gefäßen haltbar. Wird durch Wasser zersetzt. — $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ (Reineckes Salz) (REINECKE, *A.* **126**, 114, 117; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 216; NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 130; ESCALES, EHRENSPERGER,

B. **36**, 2682, 2686). *B.* Entsteht neben dem MORLANDschen Guanidinsalz $H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + NH:C(NH_2)_2$ (s. u.) durch Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodanid und Kaliumdichromat (R.; CH.) oder Ammoniumdichromat (N.; E., E.). Granatrote reguläre (CH.) Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (R.; CH.); unlöslich in Äther (CH.; vgl. R.). Wird im Licht unter Wasserverlust hellviolett (E., E.). Verliert bei 100° das Wasser (CH.). Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser (R.). Durch Oxydation mit Chlor oder Brom werden die Rhodanreste vollständig aboxydiert (WERNER, KLIEN, *B.* **35**, 280, 283). Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien unter Entwicklung von NH_3 und Bildung von $Cr(OH)_3$ zerlegt (R.). Über das Verhalten gegen organische Basen vgl. CH., *J. pr.* [2] **45**, 356. — $2NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + I_2$ (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 132; PFEIFFER, TILGNER, *Z. a. Ch.* **58**, 439). Gelbbraune Hexaeder; sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird von heißem Wasser zersetzt; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Pyridin (P., T.). — $Na[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (REINECKE, *A.* **126**, 116). Schuppen. — $K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (REINECKE, *A.* **126**, 116; NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 133; WERNER, RICHTER, *Z. a. Ch.* **15**, 260, 263). Kleine Hexaeder. Kryoskopische Bestimmung: W., RI. Wird von Alkalien in der Kälte zersetzt (N.). — $2K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + I_2$ (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 133; PFEIFFER, TILGNER, *Z. a. Ch.* **58**, 435). — $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 134). Rote Schuppen. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 + H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 371; WERNER, RICHTER, *Z. a. Ch.* **15**, 263). Rotes Krystallpulver; wird über Schwefelsäure wasserfrei. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in heißem Wasser oder heißem Alkohol (CH.). — $Cu^{I}[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (REINECKE, *A.* **126**, 115; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 218). Gelber Niederschlag. Unlöslich in verdünnten Säuren (R.). Wird durch Kochen mit Kalilauge zersetzt (R.). — $Fe^{III}[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$ (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 134). Goldglänzende Blättchen. Wird beim Trocknen schwarz und durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt. — $[Co(NH_3)_6][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 370). Rektanguläre Tafeln oder prismatische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure. — $Hg[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ (REINECKE, *A.* **126**, 114; NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 134). Hellroter amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Gibt mit H_2S ein rötlichgelbes amorphes Produkt (N., *Z. a. Ch.* **1**, 136). — $(H_2N)_2C:NH + H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (Morlands Salz) (MORLAND, *Soc.* **13**, 252; WERNER, RICHTER, *Z. a. Ch.* **15**, 261). *B.* Entsteht neben dem REINECKEschen Salz $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ (s. o.) beim Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodanid mit Kaliumdichromat. Blaßrote Prismen (W., R.). Sehr wenig löslich in kaltem, löslicher in heißem Wasser (W., R.). Zur Zusammensetzung siehe W., R. Vgl. auch: CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 221, 372; NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 127, 129, 142. ● ●

Mehrkernige Chromirhodanverbindung: $[(NH_3)(SCN)Cr_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_6(OH)_2]$ (WERNER, *B.* **41**, 3462). *B.* Man erhitzt Chloropentamminchromidichlorid mit einem Gemisch von Kaliumrhodanid und Essigsäure. Grünes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Krystallisiert aus Aceton in hellgrünen Nädelchen einer schwer löslichen (wasserärmeren?) Form. Wird durch Behandlung mit Silbernitrat oder konz. Salpetersäure in das Salz $[(NH_3)(H_2O)Cr_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_6(OH)_2]NO_3$ übergeführt.

Chromirhodanverbindungen unbekannter Konstitution: $[Cr_2(SCN)_4O + 4NH_3]$ (SAND, BURGER, *B.* **39**, 1772). *B.* Man leitet Stickoxyd in eine amylalkoholische Lösung, die Chromorhodanid und viel Ammoniumrhodanid enthält, vertreibt den Amylalkohol und behandelt den zurückbleibenden Körper mit Ammoniak. Violettrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Ammoniak; leicht löslich in Natronlauge und verdünnten Mineralsäuren mit rotvioletter Farbe. Gefrierpunktserniedrigung: S., B.; spezifische Leitfähigkeit: S., B. Scheidet bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünntem Ammoniak meist plötzlich Chromihydroxyd ab. Die verdünnte salzsaure Lösung gibt mit Silbernitrat oder Sublimat blaßrote kolloidale Niederschläge. Mit salpetriger Säure entstehen schwarze unbeständige Krystalle. — $[Cr(SCN)_3 + 2NH_3 + 6HgS]$ (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 136). *B.* Durch Behandeln von $Hg[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ mit Schwefelwasserstoff. Rötlichgelbe amorphe Verbindung. Gegen Säuren und Alkalien selbst beim Kochen beständig. — $[Pb(SCN)_2 + Cr(SCN)_3 + 2Pb(OH)_2 + 2^1/_2H_2O]$ (ROESLER, *A.* **141**, 194). *B.* Durch Behandeln von $Pb_3[Cr(SCN)_6]_2 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$ mit Wasser. Gelbes Pulver. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser vollständig.

Mo Molybdäntrirhodanid (?) existiert nur in Lösung (BRAUN, *Fr.* **2**, 36; **6**, 86; SKEY, *Chem. N.* **16**, 201; PÉCHARD, *C. r.* **118**, 806; SAND, BURGER, *B.* **38**, 3385; **39**, 761; ROSENHEIM, KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 149; SAND, MAAS, *B.* **40**, 4504; MAAS, SAND, *B.* **41**, 1861, 3367; **42**, 2642; ROSENHEIM, GARFUNKEL, *B.* **41**, 2386; BONGIOVANNI, *G.* **38** II, 301; ROSENHEIM, *B.* **42**, 149, 2295). Die karminrote Lösung gibt mit anderen Rhodaniden leicht Komplexsalze vom Typus $(Me^{I})_3[Mo(SCN)_6]$ (vgl. hierzu die Arbeiten von SAND und ROSENHEIM

und ihren Mitarbeitern). — ● $(NH_4)_3[Mo(SCN)_6] + 4H_2O$ (SAND, MAAS, *B.* **40**, 4507). *B.* Durch Elektroreduktion einer Lösung von Ammoniummolybdat und Ammoniumrhodanid in starker Salzsäure. Gelbe rhombische (BLASS, *B.* **42**, 2295; STEINMETZ, *B.* **42**, 2643; *Z. Kr.* **46**, 377) Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser (MAAS, SAND, *B.* **41**, 3371). Das Krystallwasser läßt sich teilweise durch Äthylalkohol oder Propylalkohol ersetzen (S., M., *B.* **40**, 4508). — $(NH_4)_3[Mo(SCN)_6] + CH_3 \cdot CO_2H + H_2O$ (SAND, MAAS, *B.* **40**, 4505). *B.* Durch Kochen von $[Zn(NH_3)_4]_3[Mo(SCN)_6]_2$ (s. u.) mit 50%iger Essigsäure. Gelbe, rhombisch pyramidale (ROSICKY, *B.* **41**, 1504; *Z. Kr.* **46**, 376; STEINMETZ, *B.* **42**, 2643) Krystalle. D: 1,654 (R., *Z. Kr.* **46**, 376). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol; löslich in Essigsäure; unlöslich in Äther und Benzol (S., M., *B.* **40**, 4506). Zeigt im Vakuum über Schwefelsäure keine Gewichtsabnahme (MAAS, SAND, *B.* **41**, 3369). Verhalten gegen Natronlauge: MAAS, SAND, *B.* **41**, 1504. — $3(NH_4)_3[Mo(SCN)_6] + 2C_2H_5 \cdot CO_2H + 6H_2O$ (SAND, MAAS, *B.* **40**, 4510). Krystallinisch. — $Na_3[Mo(SCN)_6] + 12H_2O$ (ROSENHEIM, *B.* **42**, 154). Gelbe trikline (BLASS, *B.* **42**, 2295) Krystalle. — $K_3[Mo(SCN)_6] + 4H_2O$ (CHILESOTTI, *G.* **34** II, 493; MAAS, SAND, *B.* **41**, 1506; ROSENHEIM, GARFUNKEL, *B.* **41**, 2387; vgl. PÉCHARD, *C. r.* **118**, 806). Gelbe pseudohexagonale (STEINMETZ, *B.* **41**, 3372; *B.* **42**, 2643; *Z. Kr.* **46**, 378; BLASS, *B.* **42**, 2295) Krystalle. Leitfähigkeit: M., S., *B.* **41**, 1507. Verliert bei 90° oder 95° sein Wasser (CH.), ebenso beim Stehenlassen über Phosphorpentoxyd (CH.) oder Schwefelsäure (R., G.; vgl. M., S., *B.* **41**, 3369); die Verbindung wird dabei schwarz (R., G.; vgl. CH.), nimmt aber an feuchter Luft unter erneuter Gelbfärbung das Wasser wieder auf (R., G.; vgl. M., S., *B.* **41**, 1507). — $K_3[Mo(SCN)_6] + CH_3 \cdot CO_2H + H_2O$ (MAAS, SAND, *B.* **41**, 1507). Gelbe, rhombisch-pyramidale (ROSICKY, *B.* **41**, 1509; *Z. Kr.* **46**, 374; STEINMETZ, *B.* **42**, 2643) Krystalle. — $[Zn(NH_3)_4]_3[Mo(SCN)_6]_2$ (SAND, BURGER, *B.* **39**, 1766; MAAS, SAND, *B.* **41**, 1510; ROSENHEIM, GARFUNKEL, *B.* **41**, 2390; vgl. MAAS, SAND, *B.* **41**, 3372; ROSENHEIM, *B.* **42**, 152). Gelbe Nadeln. — Über komplexe Cadmium-molybdän-rhodanide s. MAAS, SAND, *B.* **41**, 1511, 3368. — $(Tl^I)_3[Mo^{III}(SCN)_6]$ (ROSENHEIM, GARFUNKEL, *B.* **41**, 2388; vgl. MAAS, SAND, *B.* **41**, 3374). Hellgelber Niederschlag, der beim Trocknen braun wird. — $Ni_3[Mo(SCN)_6]_2 + 17NH_3 + 4H_2O$ (?) (MAAS, SAND, *B.* **41**, 1511). Hellgrüner Niederschlag. Verliert an der Luft leicht Ammoniak. ● ● — $KSCN + K_2Mo_3O_{10} + 4H_2O$ (PÉCHARD, *C. r.* **118**, 806). Gelbe Prismen.

Wolframrhodanid vgl. SKEY, *Chem. N.* **16**, 201. ***W***

Uranrhodanid konnte nicht rein erhalten werden (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **59**, 13; vgl. SKEY, *Chem. N.* **16**, 201). Dunkelgrüne Krystallmasse. Hygroskopisch. ***U***

Mn $Mn(SCN)_2 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 73; GROSSMANN, *B.* **37**, 562). Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). Verliert bei 160° bis 170° das Wasser und schmilzt (M.). Entwickelt beim Glühen unter Luftabschluß Stickstoff, Cyan und Schwefelkohlenstoff und hinterläßt schwarzes, mit Kohle verunreinigtes Manganosulfid (M.). — ● $K_4[Mn(SCN)_6] + 3H_2O$ (WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 374). Hellbraune Krystalle. — $Cs_4[Mn(SCN)_6]$ (WELLS, *Am.* **28**, 261). Gelblichgrüne Prismen. — $Ag_2Cs_2[Mn(SCN)_6] + 2H_2O$ (WELLS, *Am.* **28**, 276). *B.* Man löst 7 g Silberrhodanid und 20 g Cäsiummanganorhodanid in wenig heißem Wasser und läßt erkalten. Schwach grünliche, luftbeständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. ● ●

Fe Ferro $Fe(SCN)_2 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 80; CLAUS, *A.* **99**, 49). *B.* Aus Eisendraht und konz. Rhodanwasserstoffsäure (C.). Grüne rhombische Prismen, die sich namentlich in feuchtem Zustande sehr leicht zu Ferrirhodanid oxydieren (C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (C.). — ● Ammoniumferrorhodanid (KRÜSS, MORAHT, *A.* **260**, 208; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 299). *B.* Durch Einengen einer Lösung von Ammoniumrhodanid und Ferrorhodanid über Schwefelsäure im Vakuum. Hellrote Kryställchen. Äußerst zerfließlich. — $Na_4[Fe(SCN)_6] + 12H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 299). Farblose Kryställchen, die sich an der Luft bald oxydieren und dunkelrot werden. Löslich in Wasser und Alkohol mit hellrosa Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak fällt aus der Lösung Ferrohydroxyd. — $K_4[Fe(SCN)_6] + 4H_2O$ (K., M., *A.* **260**, 206; R., C., *Z. a. Ch.* **27**, 299). Hellrote mikroskopische Kryställchen. Sehr zerfließlich. ● ●

Ferri $Fe(SCN)_3 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 80; CLAUS, *A.* **99**, 50; vgl. TARUGI, *G.* **34** II, 329). *B.* Aus Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden. Schwarzrote Würfel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung ist intensiv blutrot, wird aber bei starkem Verdünnen mit Wasser infolge hydrolytischer Spaltung in kolloidales Ferrihydroxyd und Rhodanwasserstoffsäure farblos, ebenso bei Gegenwart von Phosphorsäure

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 149.

oder organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure usw.); Zusatz von Mineralsäuren zur verdünnten wäßr. Lösung bringt die blutrote Färbung wieder hervor. Die Entstehung von Ferrirhodanid bedingt die charakteristische Reaktion auf Ferrisalze und auf Rhodanwasserstoffsäure; vgl. hierzu: CLAUS; KRÜSS, MORAHT, *A.* **260**, 193; *Z. a. Ch.* 1, 399; MAGNANINI, *Ph. Ch.* **8**, 1; RIBAN, *Bl.* [3] **6**, 916; **7**, 199; LAPICQUE, *Bl.* [3] **7**, 113; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 300; TARUGI; BONGIOVANNI, *G.* **37** I, 472; **38** II, 5, 299. — ● $(NH_4)_3[Fe(SCN)_6] + 4H_2O$ (KRÜSS, MORAHT, *A.* **260**, 207; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 298). *B.* Durch Abdunstenlassen einer Lösung von Ammoniumrhodanid und Ferrorhodanid über Schwefelsäure (R., C.; vgl. K., M.). Dunkelrote Krystalle. Sehr hygroskopisch. — Lithiumferrirhodanid (KRÜSS, MORAHT, *A.* **260**, 210; vgl. ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 296). Kryställchen (aus Wasser). Äußerst zerfließlich. — $Na_3[Fe(SCN)_6] + 12H_2O$ (KRÜSS, MORAHT, *A.* **260**, 209; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 296). Dunkelrote Krystalle. Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol mit blutroter Farbe; krystallisiert aus solcher Lösung nicht ganz unzersetzt wieder aus (R., C.). Löslich in absolutem Alkohol mit violetter Farbe. — $K_3[Fe(SCN)_6] + 4H_2O$ (KRÜSS, MORAHT, *A.* **260**, 204; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 298). Dunkelrote Prismen mit grünlichem Reflex. Löslich in Wasser; unlöslich in absolutem Äther (K., M.). Zerfällt in wasserhaltigem Äther und verdünnter Salzsäure (K., M.). — $Cs_3[Fe(SCN)_6] + 2H_2O$ (WELLS, WALLBRIDGE, *Am.* **28**, 256). Dunkelbronzeglänzende Krystalltafeln. Luftbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser. — Goldferrirhodanid (SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). Schwarze Körnchen. Schwer löslich in Wasser; besser löslich in Alkohol und Äther. — $Fe[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$ s. S. 160 unter den Salzen vom Typus $Me^I[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$.

Co Kobalto $Co(SCN)_2$ + aq (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 76; SKEY, *Chem. N.* **16**, 201; SCHÖNN, *Fr.* **9**, 209; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 287; GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 368; vgl. CLAUS, *A.* **99**, 54). Als $^1/_2$-Hydrat von MEITZ., als 3-Hydrat von R., C., als 4-Hydrat von G., H. beschrieben. Violette rhombische (SACHS, *Z. a. Ch.* **27**, 288; *Z. Kr.* **34**, 165) Krystalle. Sehr zerfließlich. Löslich in Wasser mit blauer, bei stärkerer Verdünnung mit roter Farbe (R., C.). Leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Löslich in Alkohol mit tiefblauer Farbe (R., C.). Löslich in Essigsäuremethylester (NAUMANN, *B.* **42**, 3790). Die blauen Lösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum, benutzbar zum Nachweis von Kobalt bei Gegenwart von Eisen und Nickel: WOLFF, *Fr.* **18**, 38; VOGEL, *B.* **12**, 2314; JONES, STRONG, *C.* **1909** II, 961; vgl. ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 31. Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung: R., M., *Z. a. Ch.* **49**, 24. Addition von Ammoniak: MEITZENDORFF; PETERS, *B.* **41**, 3179. — $Co(SCN)_2 + 4NH_3$ (SAND, *B.* **36**, 1439; vgl. PETERS, *B.* **41**, 3179; vgl. auch MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 77). *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine amylalkoholische Lösung von Ammoniumkobaltorhodanid bei Luftabschluß. Rosarote Nädelchen. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird an der Luft blau. Addiert Jod unter Bildung ammoniakalischer Kobaltisalze. — ● $(NH_4)_2[Co(SCN)_4] + 4H_2O$ (TREADWELL, *Z. a. Ch.* **26**, 109; ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1113; *Z. a. Ch.* **27**, 289; GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **58**, 269. Vgl.: MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 77; WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 374). Dunkelblaue Nadeln; aus Wasser (R., C.; vgl. T.), Alkoholen und Aceton umkrystallisierbar. Löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, wasserhaltigem Äther und Aceton (R., C.). Die konz. wäßr. Lösung ist tiefblau, wird aber beim Verdünnen hellrosa (R., C.; G.). Absorptionsspektrum: ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 28. Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung: R., M., *Z. a. Ch.* **49**, 33. — $Na_2[Co(SCN)_4] + 8H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1113; *Z. a. Ch.* **27**, 289). Blaue Nadeln. Löslich in Wasser ohne Zersetzung. Löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Amylalkohol, wasserhaltigem Äther und Aceton. — $K_2[Co(SCN)_4]$ (wasserfrei und mit $4H_2O$) (TREADWELL, *Z. a. Ch.* **26**, 108; ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1113; *Z. a. Ch.* **27**, 289). Blaue wasserfreie Blättchen (T.); blaue wasserhaltige Nadeln (R., C.). Löslich in Wasser ohne Zersetzung (R., C.). Löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Amylalkohol, wasserhaltigem Äther und Aceton (R., C.). — $Cs_2[Co(SCN)_4] + 2H_2O$ (SHINN, WELLS, *Am.* **29**, 476). Tiefblaue Krystalle. F: ca. 170°. Wird oberhalb 100° unter Wasserabgabe grün. — $Ba[Co(SCN)_4] + 8H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1113; *Z. a. Ch.* **27**, 290). Indigoblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2[Co(SCN)_4]$ + aq (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 290; vgl. SHINN, WELLS, *Am.* **29**, 476). Dunkelblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser quantitativ in Silberrhodanid und Kobaltorhodanid. Verliert leicht Wasser und wird dunkelgrün (SH., W.). ● ● — $CoCs_2[Ag(SCN)_3]_2 + 2H_2O$ s. S. 155 unter den Salzen vom Typus $(Me^I)_2Ag(SCN)_3$.

Kobalti *Tetramminkobaltisalze:* $[Co(NH_3)_4Cl_2]SCN$ (Transsalz) (WERNER, KLEIN, *Z. a. Ch.* **14**, 37). Grüne Nädelchen. — $[Co(NH_3)_4Br_2]SCN$ (Transsalz) (WERNER, WOLBERG, *B.* **38**, 998). *B.* Aus Dibromotetramminkobaltichlorid $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl + H_2O$ und Kaliumrhodanid. Grüner krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_4(H_2O)(SO_3)]$

SCN + H_2O (K. A. HOFMANN, REINSCH, *Z. a. Ch.* **16**, 384, 390; vgl. K. A. HOFM., JENNY, *B.* **34**, 3868). Bronzegelbe Krystallblätter. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure oder bei 80° unter gewöhnlichem Druck alles Wasser (2 Mol.) unter Rotfärbung. Verhalten gegen Salzsäure und Schwefelsäure: K. A. H., R. — $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]SCN$ (WERNER, *B.* **40**, 4131). *B.* Durch Zusatz von Kaliumrhodanid zu einer eiskalten Lösung von Nitrochlorotetramminkobaltichloridhydrat $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl + H_2O$. Rotbraune Krystalle. — $[Co(NH_3)_4(SCN)_2]I$ (SAND, *B.* **36**, 1442). *B.* Entsteht neben dem Isorhodanopentamminkobaltijodid $[Co(NH_3)_5(NCS)]I_2$ (s. u.) durch Einw. von Jod auf eine mit **Ammoniak** gesättigte Lösung von Ammoniumkobaltorhodanid $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ in Amylalkohol. Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — ● *Rhodanonitrotetramminkobaltisalze:* $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Cl$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 111). *B.* Eine konz. wäßr. Lösung von Chloronitrotetramminkobaltichlorid wird bei 80° mit KCNS und Salzsäure versetzt. Bräunlich-goldgelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Kryoskopie: W., K. Molekulare Leitfähigkeit: W., K., Beim Behandeln mit Chlor entsteht Chloronitrotetramminkobaltichlorid, mit konz. Salzsäure Dichlorotetramminkobaltisalz. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Cl + AgNO_3$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 115). Gelbbraun; krystallinisch. Beim Kochen mit Wasser entsteht Silberchlorid. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Cl + HgCl_2$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 114). Gelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]Br$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 115). Orangegelbe Schuppen oder braungelbe Nadeln. Kryoskopie: W., K. Molekulare Leitfähigkeit: W., K. Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure einen violetten Körper; mit konz. Schwefelsäure entwickeln sich Bromdämpfe. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]I$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 117). Gelbbraune Schuppen. Molekulare Leitfähigkeit: W., K. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich das Perjodid $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]I_3$. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]I_3$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 118). Braunviolette Nadeln. Unlöslich in Wasser. Alkohol entzieht in der Wärme Jod; konz. Schwefelsäure entwickelt Joddämpfe. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]NO_3$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 119). Braungelbe Blätter. Kryoskopie: W., K. Molekulare Leitfähigkeit: W., K. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(SCN)]SCN$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 118). Braungelbe, rhombisch bipyramidale (JAEGER, *Z. Kr.* **39**, 561) Nädelchen. D^{15}: 1,805 (J.). Molekulare Leitfähigkeit: WERNER, KLIEN. ● ● — ● *Isorhodanoaquotetramminkobaltisalze,* für welche angenommen wird, daß der Rhodanrest vermittels des N-Atoms an das Co-Atom gebunden ist: *B.* Durch Erwärmen einer essigsauren Lösung von Diaquotetramminkobaltisulfat $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ mit Ammoniumrhodanid und darauf folgende Umsetzungen (WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 774). — $[Co(NH_3)_4(H_2O)(NCS)]Cl_2$ (WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 775). Hellrote Mikrokrystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. Durch Oxydation mit Chlor entsteht Aquopentamminkobaltichlorid (W., Z., *B.* **40**, 767) und schließlich Chloropentamminkobaltichlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (W., Z., *B.* **40**, 767, 775). — Isorhodanoaquotetramminkobaltibromid wurde nicht rein erhalten (WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 774). — $[Co(NH_3)_4(H_2O)(NCS)](NO_2)_2$ (WERNER, ZINGGELER. *B.* **40**, 776). Braunrotes Krystallpulver. Geht beim Erhitzen auf 70—80° in Isorhodanonitrotetramminkobaltinitrit über. — $[Co(NH_3)_4(H_2O)(NCS)](NO_3)_2$ (WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 775). Dunkelrote Krystalle. ● ● — ● *Isorhodanonitrotetramminkobaltisalze,* für welche angenommen wird, daß der Rhodanrest vermittels des N-Atomes an das Co-Atom gebunden ist: *B.* Das Nitrit entsteht aus dem Isorhodanoaquotetramminkobaltinitrit $[Co(NH_3)_4(H_2O)(NCS)](NO_2)_2$ (s. o.) durch 3-stündiges Erhitzen auf 70—80° (WERNER, *B.* **40**, 776). — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]Br + H_2O$ (WERNER, *B.* **40**, 777). Fleischfarbene mikroskopische Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Durch Oxydation mit Chlor entsteht Nitropentamminkobaltisalz. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]I$ (WERNER, *B.* **40**, 778). Dunkelfleischfarbene Kryställchen. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]NO_3 + H_2O$ (WERNER, *B.* **40**, 778). Fleischfarbene Kryställchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. ● ●

Pentamminkobaltisalze: ● *Isorhodanopentamminkobaltisalze,* für welche angenommen wird, daß der Rhodanrest vermittels des N-Atoms an das Co-Atom gebunden ist. *B.* Beim Erwärmen von essigsauren Lösungen von Aquopentamminkobaltisalzen mit Kaliumrhodanidlösung (WERNER, MÜLLER, *Z. a. Ch.* **22**, 101) oder durch Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodanid mit Kobaltoxyd und Behandeln mit wäßr. Ammoniak (WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 773; vgl. NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 141. Siehe auch SAND, *B.* **36**, 1441). — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$ (WERNER, MÜLLER, *Z. a. Ch.* **22**, 107; WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 773). Ziegelrotes Krystallpulver. — $[Co(NH_3)_5(NCS)](PtCl_4)$ (WERNER, MÜLLER, *Z. a. Ch.* **22**, 109). Rötlichbraunes Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)](PtCl_6)$ (WERNER, MÜLLER, *Z. a. Ch.* **22**, 109). Orangefarbenes Pulver. Fast unlöslich selbst in heißem Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Br_2$ (W., M., *Z. a. Ch.* **22**, 108). Fleischfarbene Krystallkörner. Schwer löslich selbst in heißem Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]I_2$ (W., M., *Z. a. Ch.* **22**, 108; SAND, *B.* **36**, 1441). Zinnoberrote Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]SO_4 + 2H_2O$ (WERNER, MÜLLER, *Z. a. Ch.* **22**, 101, 110;

WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 773). Metallglänzende gelbrote Blättchen (aus essigsäurehaltigem Wasser), die leicht verwittern. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser; unlöslich in Alkohol (W., M.). Die wäßr. Lösung gibt mit konz. Mineralsäuren und mit konz. Oxalsäure rötliche krystallinische Niederschläge; Kalilauge zersetzt in der Hitze (W., M.). Durch Abbau mit Chlor entsteht Hexamminkobaltichlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (W., M.). — $[Co(NH_3)_5(NCS)](NO_2)_2$ (WERNER, MÜLLER, *Z. a. Ch.* **22**, 110). Gelbrote Krystalle. — $[Co(NH_3)_5(NCS)](NO_3)_2$ (WERNER, MÜLLER, *Z. a. Ch.* **22**, 106; WERNER, ZINGGELER, *B.* **40**, 774). Hellgelbrote Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_5(NCSAg)](NO_3)_3$ (W., M., *Z. a. Ch.* **22**, 110). *B.* Aus Isorhodanopentamminkobaltinitrat $[Co(NH_3)_5(NCS)](NO_3)_2$ bei Zusatz von Silbernitrat. Gelbbraune Blättchen (aus Wasser). — $[Co(NH_3)_5(NCS)](SCN)_2$ (W., M., *Z. a. Ch.* **22**, 109). Bordeauxrote Krystalle (aus Wasser). ● ●

Hexamminkobaltisalze: ● $[Co(NH_3)_6](SCN)_3$ (MIOLATI, *Z. a. Ch.* **23**, 241). Orangegelbe Täfelchen. — $[Co(NH_3)_6](SCN)_3 + 2\,AgSCN$ (MIOLATI, *Z. a. Ch.* **23**, 243). Gelbe Blättchen. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $[Co(NH_3)_6](SCN)_3 + 2\,Hg(SCN)_2$ (MIOLATI, *Z. a. Ch.* **23**, 242). Krystallinisch. — $[Co(NH_3)_6][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$ s. S. 160 unter den Salzen vom Typus $Me^I[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. ● ●

Doppelkernige Kobaltisalze: $[(NH_3)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3](SCN)_3$ (WERNER, *B.* **40**, 4843). *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid durch Kaliumrhodanid. Hellrote Schüppchen oder dunkelrote Nadeln. 1 Tl. Salz löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 3 Tln. Wasser. — $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4](SCN)_4$ (WERNER, *B.* **40**, 4439). *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und Kaliumrhodanid. Violettroter krystallinischer Niederschlag. — $[(NH_3)_4Co(OH)(NH_2)Co(NH_3)_4](SCN)_4$ (WERNER, *B.* **40**, 4615). *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und Kaliumrhodanid in essigsaurer Lösung. Rote Kryställchen. 1 Tl. Salz löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 45 Tln. Wasser. Zersetzt sich bei 70—80°. — ● $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](SCN)_4$ (MASCETTI, *Z. a. Ch.* **24**, 188, 189; SAND, *B.* **36**, 1440). *B.* Aus einer ammoniakalischen Lösung eines Kobaltsalzes (nicht Kobaltnitrat) und (überschüssigen) Ammoniumrhodanids beim Durchleiten von Luft (MA.; S.; vgl.: ZAWIDZKI, *Z. a. Ch.* **22**, 422; MIOLATI, *Z. a. Ch.* **23**, 240). Schwarzgrüne Krystalle (MA.) oder gelbgrüne Nadeln (S.). Entwickelt mit Wasser unter Aufbrausen Sauerstoff (S.). — $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](SCN)_2(NO_3)_2$ (MASCETTI, *Z. a. Ch.* **24**, 189). *B.* Aus Kobaltnitrat und Ammoniumrhodanid unter Durchleiten von Luft. Grünliche Krystalle, die leicht unter Ammoniakverlust rötlich werden. ● ●

Ni $Ni(SCN)_2(+aq)$ (MEITZENDORFF, *Ann. d. Physik* **56**, 78; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 292; GROSSMANN, *B.* **37**, 565). Braunes amorphes wasserfreies (G.) oder gelbliches krystallinisches wasserhaltiges (M.; R., C.) Pulver. Löslich in Wasser mit grüner Farbe; löslich in wäßr. Ammoniak mit blauer Farbe (M.); Addition von Ammoniak: M.; PETERS, *B.* **41**, 3180. Verliert bei 150° alles Wasser (M.; P.), wird dabei dunkelbraun, löst sich aber auch dann noch in Wasser mit grüner Farbe (R., C.; G.). Vereinigt sich mit Äthandithioldialkyläthern zu beständigen Verbindungen (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 2225). Beschrieben ist neben dem wasserfreien Salz (G.) noch ein $^1/_2$-Hydrat (M.) und ein $1^1/_2$-Hydrat (R., C.). — $Ni(SCN)_2 + 4\,NH_3$ (M., *Ann. d. Physik* **56**, 79; G., *B.* **37**, 565; vgl. P., *B.* **41**, 3180). Blaue Krystalle. Verwittert langsam an der Luft und zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Nickelhydroxyd (M.). — ● $Ni(CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3)_2(SCN)_2$ (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 2225). *B.* Aus Nickelchlorid, Äthandithioldimethyläther und Ammoniumrhodanid in wäßr. Lösung. Hellblaue Krystalle (aus Alkohol). — $Ni(C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5)_2(SCN)_2$ (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 2225). Hellblaue Nädelchen oder Prismen (aus heißem 80—90%igem Alkohol). Unlöslich in Wasser; zerfällt damit unter Abscheidung von Äthandithioldiäthyläther. — $Ni(C_5H_{11}\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_5H_{11})_2(SCN)_2$ (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 2225). *B.* Aus Nickelchlorid, Äthandithioldiisoamyläther und Ammoniumrhodanid. Hellblaue Blättchen. ● ● — ● $(NH_4)_4Ni(SCN)_6 + 4\,H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 292; vgl. WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 374). Blaugrünes Krystallsalz. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser (unter Zersetzung); schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht in heißem Alkohol; daraus umkrystallisierbar. Die Lösungen sind grün. — $K_4Ni(SCN)_6 + 4\,H_2O$ (R., C., *B.* **33**, 1113; *Z. a. Ch.* **27**, 292). Blaue Krystalle. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. Die Lösungen sind grün. — $(Cu^I)_2Cs_2Ni(SCN)_6 + 2\,H_2O$ (WELLS, ROBERTS, *Am.* **28**, 277). *B.* Man kocht 75 g Cäsiumrhodanid und 15 g Cuprorhodanid in einer Lösung von 17 g Nickelrhodanid bis auf ein kleines Volum, filtriert heiß und kühlt ab. Grünlichblaue Kryställchen. Schwer löslich in Wasser. Luftbeständig. — $Ag_2Cs_2Ni(SCN)_6$ (WELLS, *Am.* **28**, 277). *B.* Durch Lösen von 75 g Cäsiumrhodanid und 15 g Silberrhodanid in einer Lösung, welche 17 g Nickelrhodanid enthält. Saphirblaue Kryställchen. Wird durch Wasser zersetzt. ● ● — $Na_2Ni(SCN)_4 + 8\,H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1113; *Z. a. Ch.* **27**, 292). Hellgrüne Krystalle. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. — $Ni_3[Mo(SCN)_6]_2 + 17\,NH_3 + 4\,H_2O$ (?) s. S. 161 unter den Salzen vom Typus $Me_3^{II}[Mo(SCN)_6]$.

Pd $Pd(SCN)_2$ (BELLUCCI, *R. A. L.* [5] **13** II, 388; *G.* **35** I, 345). Rote Flocken. Löslich in Kaliumrhodanidlösung unter Bildung von Kaliumpalladorhodanid $K_2[Pd(SCN)_4]$. — $Pd(SCN)_2 + 2NH_3$ (CROFT, *Chem. N.* **16**, 53; vgl. BELLUCCI, *G.* **35** I, 344). Rotbraune Nadeln. — ● $K_2[Pd(SCN)_4]$ (CROFT, *Chem. N.* **16**, 53; BELLUCCI, *R. A. L.* [5] **13** II, 388; *G.* **35** I, 346). Rubinrote Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol (C.). Leitfähigkeit: B. — $Ba[Pd(SCN)_4]$ (BELLUCCI, *R. A. L.* [5] **13** II, 390; *G.* **35** I, 348). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2[Pd(SCN)_4]$ (BELLUCCI, *R. A. L.* [5] **13** II, 390; *G.* **35** I, 347). Amorph. Fleischfarben. Unlöslich in Wasser. ● ● —

Pt Plato $Pt(SCN)_2$ (?) (BUCKTON, *Soc.* **7**, 40; *A.* **92**, 289). *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Kaliumplato- oder Kaliumplatirhodanid, durch Abdampfen der wäßr. Lösungen von Plato- oder Platirhodanwasserstoffsäure oder beim Einleiten von Chlor in eine warme wäßr. Kaliumplatirhodanidlösung. Rote oder schmutzigbraune Masse. — $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ [Trans-Dirhodanodiamminplatin] (BUCKTON, *Soc.* **7**, 36; *A.* **92**, 287). *B.* Aus Kaliumplatorhodanid oder Kaliumplatirhodanid mit Ammoniumcarbonat oder Ammoniak; aus 1,6 Tln. Trans-Dichlorodiamminplatin $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und 1 Tl. geschmolzenem Kaliumrhodanid. Gelbe rhombische Prismen. F: 100—110°; die Schmelze ist granatrot. Wird durch verdünnte Säuren nicht angegriffen. — $[Pt(\{C_2H_5\cdot CH_2\}_2S)_2(SCN)_2]$ (RUDELIUS, *J. pr.* [2] **38**, 507). Gelbe Krystalle (aus Chloroform). — $[Pt(\{(CH_3)_2CH\}_2S)_2(SCN)_2]$ (RUDELIUS, *J. pr.* [2] **38**, 511). Krystalle. F: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — $Pt(NH_3)(SCN)_2$ (?) (COSSA, *Z. a. Ch.* **14**, 371). — ● Platorhodanwasserstoffsäure existiert nur in Lösung (BUCKTON, *Soc.* **7**, 35; *A.* **92**, 287). *B.* Durch vorsichtige Zersetzung der Bariumplatorhodanidlösung mit Schwefelsäure. Zersetzt sich beim Abdampfen, selbst im Vakuum, unter Abscheidung eines gelben oder roten Körpers. — $K_2[Pt(SCN)_4]$ (B., *Soc.* **7**, 32; *A.* **92**, 286; PETERS, *B.* **41**, 3184). *B.* Aus Kaliumplatochlorid und Kaliumrhodanid. Rote sechsseitige Prismen (BU.) oder Nadeln (P.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; 1 Tl. Salz löst sich in 2,5 Tln. Wasser von 15,5°; noch reichlicher löslich in heißem Wasser und warmem Alkohol (BU.). Leitfähigkeit: BELLUCCI, *R. A. L.* [5] **13** II, 389; *G.* **35** I, 347. Addition von Ammoniak: P., *B.* **41**, 3178, 3184. Einw. von Brom: MIOLATI, BELLUCCI, *G.* **30** II, 591. — $Ag_2[Pt(SCN)_4]$ (BUCKTON, *Soc.* **7**, 34; *A.* **92**, 287). Verhalten gegen Ammoniak: BU.; PETERS, *B.* **41**, 3178, 3185. — $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_4]$ (BUCKTON, *Soc.* **7**, 39; *A.* **92**, 289). *B.* Aus $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und Kaliumplatorhodanid. Fleischfarbiger voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in verdünnter Salzsäure. ● ● — $K[Pt(SCN)_3(CO)]$ (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* **24**, 2437). *B.* Aus $[Pt(CO)Cl_2]_2$ oder $[Pt(CO)I_2]_2$ und Kaliumrhodanid. Gelbe nadelförmige Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. Lösungen dieses Salzes entwickeln beim Erwärmen Kohlenoxyd und färben sich rot (unter Abscheidung eines dunkelroten, amorphen, Kohlenoxyd enthaltenden Niederschlags). — $[Co(NH_3)_5(NCS)](PtCl_4)$ s. S. **163** unter den Isorhodanopentamminkobaltisalzen.

Plati ● Platirhodanwasserstoffsäure existiert nur in Lösung (BUCKTON, *Soc.* **7**, 30; *A.* **92**, 284). *B.* Aus der warmen gesättigten Lösung von Bleiplatirhodanid durch Fällen mit Schwefelsäure. Rote Lösung, die stark sauer reagiert, Kohlensäure austreibt und Zink unter Wasserstoffentwicklung löst. Zersetzt sich beim Eindampfen unter Abscheidung eines braunen Körpers. — $(NH_4)_2[Pt(SCN)_6]$ (BUCKTON, *Soc.* **7**, 31; *A.* **92**, 285; SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). Dunkelrote hexagonale Tafeln. — Natriumplatirhodanid (BUCKTON, *Soc.* **7**, 32; *A.* **92**, 285). Granatrote Blätter. Löslich in Wasser und Alkohol (BU.; SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). — $K_2[Pt(SCN)_6]$ (wasserfrei und mit $2H_2O$) (BUCKTON, *Soc.* **7**, 22; *A.* **92**, 280; SKEY, *Chem. N.* **30**, 25; WYROUBOW, *A. ch.* [5] **10**, 417; GUARESCHI, *C.* **1891** II, 620; MIOLATI, BELLUCCI, *G.* **30** II, 592. Vgl.: MARCANO, *Bl.* [2] **33**, 250; WY., *Bl.* [2] **33**, 402). *B.* Aus Platinichlorwasserstoffsäure und Kaliumrhodanid in der Hitze (BU.; WY.; MA.; G.). Aus Alkohol wasserfreie, karminrote, sechsseitige Krystalle (BU.; G.), aus Wasser karmoisinrote oder goldgelbe, monoklin prismatische (WY.; vgl. KEFERSTEIN, *Ann. d. Physik* **99**, 295) Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. D[18]: 2,342; D[19]: 2,370 (CLARKE, *J.* **1877**, 43). Löslich in 12 Tln. Wasser von 60°; noch leichter löslich in Alkohol (BU.). Molekulare Leitfähigkeit: WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 375. Entzündet sich schon bei mäßigem Erhitzen an der Luft (BU.). Unter Abschluß von Luft zerfällt es bei Rotglut in Kaliumrhodanid, Platin und Gase (BU.). Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: CLAUS, *A.* **99**, 56. Einw. von Kalilauge: BU. Addition von Ammoniak: PETERS, *B.* **41**, 3178, 3186. Viele organische Basen liefern gut definierbare Niederschläge (G.). — Bariumplatirhodanid (BUCKTON, *Soc.* **7**, 31; *A.* **92**, 284). Rote Prismen oder Blätter (aus Alkohol). — Cupriplatirhodanid (BUCKTON, *Soc.* **7**, 32; *A.* **92**, 285). Ziegelroter Niederschlag. Wird beim Kochen in der Mutterlauge schwarz und unlöslich. Löslich in Ammoniak mit grüner Farbe. — $Ag_2[Pt(SCN)_6]$ (BUCKTON, *Soc.* **7**, 28; *A.* **92**, 283). Orangegelber Niederschlag. Wird

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 149.

durch siedendes Wasser nicht zersetzt (MIOLATI, BELLUCCI, *G.* **30** II, 591), backt aber zusammen (BU.). Schwillt schon bei gelindem Erwärmen an und entzündet sich bei Luftzutritt mit blauer Flamme (BU.). Verhalten gegen Ammoniak: BU.; PETERS, *B.* **41**, 3178, 3186. — Neutrales Bleiplatirhodanid (BUCKTON, *Soc.* **7**, 29; *A.* **92**, 284). Goldfarbige Plättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $Pb[Pt(SCN)_6] + PbO$ (BUCKTON, *Soc.* **7**, 30; *A.* **92**, 284). Roter Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Fe[Pt(SCN)_6]$ (BUCKTON, *Soc.* **7**, 27; *A.* **92**, 283). Schwarzer krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Verhalten gegen Säuren und Alkalien: BU. — $[Co(NH_3)_6]_2[Pt(SCN)_6]_3$ (?) (MIOLATI, *Z. a. Ch.* **23**, 243). Orangegelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $Hg_2[Pt(SCN)_6]$ (BUCKTON, *Soc.* **7**, 26; *A.* **92**, 282). Dunkelorangefarbiger Niederschlag, der beim Erhitzen mit der Flüssigkeit primelgelb wird. Schwillt bei 140—150° an unter Zersetzung. — $(CH_6N_3)_2[Pt(SCN)_6]$ (Guanidiniumplatirhodanid) s. S. 169 unter den Guanidinsalzen der Rhodanwasserstoffsäure. — $[Co(NH_3)_5(NCS)](PtCl_6)$ s. S. 163 unter den Isorhodanopentamminkobaltisalzen.

Hg Mercuro $HgSCN$ (WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* **69**, 272; CLAUS, *J. pr.* [1] **15**, 406; PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 101; vgl. HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 476). *B.* Aus Mercuronitrat und Kaliumrhodanid in sehr verdünnter Lösung. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (PH.); zur Löslichkeit vgl. IMMERWAHR, *Z. El. Ch.* **7**, 478, 482; etwas löslich in Mercurinitratlösung (PH.). Wird am Licht zersetzt (PH.). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufschwellen (W.; C.; PH.), aber in nicht so charakteristischer Weise wie Mercurirhodanid (PH.). Schwefelwasserstoff (W.), Salzsäure (W.; PH.) und Königswasser (C.) zersetzen; Salpetersäure greift nur wenig an (C.). Ammoniak und Kalilauge schwärzen (PH.). Löslich in Kaliumrhodanidlösung unter Bildung des komplexen Mercurisalzes $K_2[Hg(SCN)_4]$ und unter Abscheidung von Quecksilber (PH.; GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **43**, 369; SHERRILL, SKOWRONSKI, *Am. Soc.* **27**, 30). — $Hg_2[Pt(SCN)_6]$ s. o. unter den Salzen der Platirhodanwasserstoffsäure.

Mercuri $Hg(SCN)_2$. *B.* Aus Mercurioxyd und Rhodanwasserstoffsäure (BERZELIUS bei HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 477; PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 89; KLASON, *J. pr.* [2] **35**, 402). Aus Mercurinitrat (HE.; PH.) oder Mercuriacetat (PETERS, *B.* **41**, 3180) und Kaliumrhodanid; vgl. hierzu GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 412, 415; *Z. El. Ch.* **9**, 737. Aus Knallquecksilber und Rhodanwasserstoffsäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **30**, 60). Farblose Nadeln (HE.) oder Blättchen (PH.; EH.). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser (HE.; PH.); in Alkohol leichter löslich als in Wasser (HE.; PH.); etwas löslich in Äther (HE.). Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **20**, 829). Löslich in Alkalisulfiten (BARTH, *Ph. Ch.* **9**, 216). Bildungswärme: JOANNIS, *C. r.* **94**, 799; *A. ch.* [5] **26**, 543. Bildet mit vielen anderen Rhodaniden, Halogeniden und Cyaniden Komplexsalze der Typen $R[Hg(SCN)_3]$ und $R_2[Hg(SCN)_4]$, in denen einige Rhodangruppen durch Halogen oder Cyan ersetzt sein können; vgl. hierzu GROSSMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 736. Die Trirhodanide sind im allgemeinen in Wasser schwer löslich, während die Tetrarhodanide darin leicht löslich sind (ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1112). Zersetzt sich am Lichte (PHILIPP). Wird bei 100° gelblich (PH.) und zersetzt sich bei ca. 165° unter starkem Aufblähen: „Pharaoschlangen" (HE.). Fluor zersetzt sofort unter Glühen: MOISSAN, *A. ch.* [6] **24**, 259. Gibt mit Alkaloiden in kaltem Wasser unlösliche Verbindungen (SKEY, *Chem. N.* **17**, 150, 184). Verwendung von Salzen des Mercurirhodanids zum Verstärken photographischer Silberbilder: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 109860, 110357; *C.* **1900** II, 506, 507. — $2Hg(SCN)_2 + 3NH_3 + H_2O$ (FLEISCHER, *A.* **179**, 225; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **30**, 61; vgl. PETERS, *B.* **41**, 3180). *B.* Man erhitzt eine gesättigte Lösung von NH_4SCN zum Sieden und fügt HgO bis zur Sättigung hinzu (F.). Aus $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ und NH_3 (E.). Farblose Täfelchen; wahrscheinlich monoklin (KOCH, *A.* **179**, 226). Leicht zersetzlich. Sehr unbeständig. Verwandelt sich an feuchter Luft allmählich, beim Kochen mit Wasser sofort in $NH_2(HgOHg)SCN$ (E.). — $NH_2(HgOHg)SCN$ (PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 97; *A.* **180**, 341; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **30**, 62; FRANKLIN, *Am. Soc.* **29**, 66. Vgl.: CLAUS, *J. pr.* [1] **15**, 407; FLEISCHER, *A.* **149**, 228). *B.* Man leitet Ammoniak bis zur Sättigung in eine konz. Lösung von Mercurirhodanid in überschüssigem Kaliumrhodanid, löst die ausgeschiedenen Krystalle durch Erwärmen und verdünnt mit Wasser (PH.; FRANKLIN). Aus dem Salz $2Hg(SCN)_2 + 3NH_3 + H_2O$ (s. o.) beim Liegen an feuchter Luft (E.; FRA.). Gelber Niederschlag. Wird am Licht graugrün (PH.). — Verbindungen von Mercurirhodanid mit Ammoniumfulminurat: $3Hg(SCN)_2 + 2NH_4C_3H_2O_3N_3$ (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **30**, 64). *B.* Beim Eintragen von Knallquecksilber in eine auf 60° erwärmte Lösung von 1 Tl. Ammoniumrhodanid in 6 Tln. Wasser; man filtriert und engt das Filtrat ein. Weiße Nadeln. F: 150°. — $Hg(SCN)_2 + NH_4C_3H_2O_3N_3$ (E., *J. pr.* [2] **30**, 65). *B.* Aus der Verbindung $3Hg(SCN)_2 + 2NH_4C_3H_2O_3N_3$ beim Umkrystallisieren aus Wasser. Weiße Nadeln. F: 161°. — $2Hg(SCN)_2 + 3NH_4C_3H_2O_3N_3$

(E., *J. pr.* [2] **30**, 65). *B.* Durch Auflösen von $Hg(SCN)_2 + NH_4C_3H_2O_3N_3$ in Wasser. F: 156°. — ● *Mercurimonorhodanosalze:* Hg(SCN)Cl (MURTRY, *Soc.* **55**, 50; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 281; vgl. HERTY, SMITH, *Am. Soc.* **18**, 906). *B.* Aus einer Lösung von 5 Tln. $Hg(SCN)_2$ und 7 Tln. $HgCl_2$ in heißem Wasser. Wahrscheinlich monoklin prismatisch (MIERS, *Soc.* **55**, 50). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. Löslich in Alkohol und Äther. Löslich in kalter Salzsäure (MU.). Bläht sich beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Mercurirhodanid stark auf (MU.). Kaliumchromat gibt keinen roten, sondern einen tiefgelben Niederschlag, der (SCN) chemisch gebunden enthält (R., C., *Z. a. Ch.* **27**, 283). — Hg(SCN)Br (ROSENHEIM, COHN, *B.* **33**, 1112; *Z. a. Ch.* **27**, 282). Weiße Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in heißem Wasser und (heißem) Alkohol. — $Hg(SCN)(ClO_4) + \frac{1}{2}H_2O$ (BORELLI, *G.* **38** II, 421, 465). Weiße Krystallkrusten. Unlöslich in Wasser und konz. Säuren; löslich in Königswasser. In der Hitze sehr unbeständig. Explodiert beim Schlag oder durch Reiben. — $Hg(SCN)(C_2H_3O_2)$ (Mercurimonorhodanacetat) (BYK, *J. pr.* [2] **20**, 331; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 282). Weiße Blättchen. Unlöslich in Alkohol und Äther (B.). Bis 90° beständig; wird bei höherer Temperatur gelb. ● ●

Komplexe Metallmercuritrirhodanide vom Typus $Me^I[Hg(SCN)_3]$: ● $NH_4[Hg(SCN)_3]$ (NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 284). *B.* Man gießt eine wäßr. Suspension von Mercurisulfat so lange zu einer Ammoniumrhodanidlösung, als sich das entstehende Mercurirhodanid darin löst und konzentriert die Lösung durch Eindampfen (R., C.). Weiße Nadeln (R., C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in heißem Wasser unter Zersetzung (R., C.). — $K[Hg(SCN)_3]$ (CLAUS, *J. pr.* [1] **15**, 407; PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 90, 91; NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 283; GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 413, 414; vgl. WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 374). Weiße Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Wasser unter Zersetzung (PH.; R., C.; G.). Löslich in warmem Alkohol (CL.; G.) und Äther (CL.). Schmilzt beim Erhitzen an der Luft, wird schwarz, bildet Mercurisulfid und Schwefelkohlenstoff und hinterläßt schließlich eine weiße aus Kaliumrhodanid und Kaliumsulfid bestehende Krystallmasse (PH.; vgl. CL.). Ammoniak gibt mit der wäßr. Lösung einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $NH_2(HgOHg)SCN$ (s. o.) (PH.; vgl. CL.); Kalilauge gibt gelbrotes Mercurioxyd (CL.; PH.). — $Rb[Hg(SCN)_3]$ (GROSSMANN, *B.* **37**, 1259). *B.* Man löst Mercurirhodanid bis zur Sättigung in wäßr. Rubidiumrhodanidlösung. Farblose prismatische Nadeln. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser zersetzt. — $Cs[Hg(SCN)_3]$ (WELLS, BRISTOL, *Am.* **28**, 260). Farblose pyramidenförmige Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ca[Hg(SCN)_3]_2$ (NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989). — $Ba[Hg(SCN)_3]_2 + 2H_2O$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 284). Sechseckige Kryställchen. Verliert das Wasser bei 105° ohne Zersetzung. — $Cd[Hg(SCN)_3]_2$ (NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989; vgl. SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). — $Ni[Hg(SCN)_3]_2$ (ORLOW, *C.* **1906** I, 1411; vgl. SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). Blaugraues Pulver. Leicht löslich in wäßr. Lösungen von Ammoniumrhodanid und Kaliumrhodanid. ● ● — *Metallmercuridirhodanomonohalogenide vom Typus* $Me^I[Hg(SCN)_2Halg]$: ● $NH_4[Hg(SCN)_2Cl]$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 415). Vierseitige Tafeln mit ausgesprochener Zwillingsbildung. Wasser zersetzt; löslich in warmem Alkohol. — $NH_4[Hg(SCN)_2Br]$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 418). Harte Masse. Wird durch Wasser zersetzt; löslich in Alkohol. — $K[Hg(SCN)_2Cl]$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 413, 415; vgl. PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 95). Nadeln. Löslich in warmem Alkohol. Wird durch Wasser unter Abscheidung von Mercurirhodanid zersetzt. ● ● — *Metallmercurimonorhodanodihalogenide vom Typus* $Me^I[Hg(SCN)Halg_2]$: ● $NH_4[Hg(SCN)Br_2]$ (GROSSMANN, *B.* **35**, 2945; vgl. G., *Z. a. Ch.* **37**, 419). Luftbeständige Nadeln. — $K[Hg(SCN)Br_2]$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 419). *B.* Aus Kaliumrhodanid und Mercuribromid in alkoholischer Lösung. Krystalle. — $Ba[Hg(SCN)Br_2]_2 + 5H_2O$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 420). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. ● ● — *Metallmercurimonorhodanodicyanide vom Typus* $Me^I[Hg(SCN)(CN)_2]$: ● $NH_4[Hg(SCN)(CN)_2]$ (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na[Hg(SCN)(CN)_2] + 2H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Farblose Nadeln, die leicht verwittern. — $K[Hg(SCN)(CN)_2]$ (BOECKMANN, *A.* **22**, 153; PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 92; CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71; ITZIG, *B.* **35**, 110). Weiße Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (B.; PH.; C.; I.). Die wäßrige Lösung wird weder durch Kalilauge noch durch Ammoniak gefällt (PH.). — $Rb[Hg(SCN)(CN)_2]$ (GROSSMANN, *B.* **37**, 1259). Farblose prismatische Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — $Mg[Hg(SCN)(CN)_2]_2$ (BOECKMANN, *A.* **22**, 155). Weißes Krystallpulver. — $Mg[Hg(SCN)(CN)_2]_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). — $Ca[Hg(SCN)(CN)_2]_2$ (BOECKMANN, *A.* **22**, 157). Glänzende Blättchen. — $Ca[Hg(SCN)(CN)_2]_2 + 8H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Monoklin prismatisch (TOPSÖE, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 11). D: 2,613 (TOPSÖE). Verliert über konzentrierter Schwefelsäure 5 Mol. Wasser, den Rest bei 130—140° (CLÈVE). — $Sr[Hg(SCN)(CN)_2]_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Perlmutterglänzende Tafeln. Verliert an der Luft 2 Mol. Wasser. — $Ba[Hg(SCN)(CN)_2]_2$ (BOECKMANN, *A.* **22**, 156). Kleine perlmutterglänzende Schuppen. — $Ba[Hg(SCN)(CN)_2]_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Perlmutterglänzende vier- oder sechsseitige Tafeln. Verliert an der Luft 2 Mol. Wasser. — $Zn[Hg(SCN)(CN)_2]_2$

+ 4 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Rote Prismen. An der Luft beständig. — Zn[Hg(SCN)$(CN_2)_2$] + 3 NH_3 (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Glänzende Nadeln. Wasser zersetzt unter Bildung eines weißen Niederschlags. Verliert Ammoniak weder an der Luft, noch bei 100°. — Cd[Hg(SCN)$(CN)_2]_2$ + 4 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 71). Nadeln. Luftbeständig. Löslich in heißem Wasser. — [Cu$(NH_3)_4$][Hg(SCN)$(CN)_2]_2$ (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 72). *B.* Man gibt zu einer ammoniakalischen Cuprirhodanidlösung eine Lösung von Mercuricyanid. Dunkelblaue Tafeln. Gibt bei 100° noch kein Ammoniak ab. Reines Wasser zersetzt, ammoniakhaltiges löst. — Y[Hg(SCN)$(CN)_2]_3$ + 12 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **21**, 346). — La[Hg(SCN)$(CN)_2]_3$ + 12 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **21**, 198). — Ce[Hg(SCN)$(CN)_2]_3$ + 12 H_2O (JOLIN, *Bl.* [2] **21**, 534). — Sm[Hg(SCN)$(CN)_2]_3$ + 12 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **43**, 166). Nadeln. D: 2,745. — Er[Hg(SCN)$(CN)_2]_3$ + 12 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **21**, 346). — Mn[Hg(SCN)$(CN)_2]_2$ + 4 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 72; vgl. NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989). Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Fe[Hg(SCN)$(CN)_2]_2$ + 4 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 72). Grüne hexagonale Tafeln. Luftbeständig. — Co[Hg(SCN)$(CN)_2]_2$ + 4 H_2O (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 72). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Verliert bei 100° das Wasser unter Blaufärbung. — Ni[Hg(SCN)$(CN)_2]_2$ + aq (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 72). Grünlicher amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. ● ●

Komplexe Metallmercuritetrarhodanide vom Typus $(Me^I)_2[Hg(SCN)_4]$: ● $H_2[Hg(SCN)_4]$ (HERMES, *J. pr.* [1] **97**, 480). Gelbe Krystallnadeln. Wird bei 100° dunkler und etwas grünlich. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. — $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ (FLEISCHER, *A.* **179**, 230; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **30**, 60). Monokline (KOCH, *A.* **179**, 230) Krystalle. Härte: 2,5 (K.). Hygroskopisch (E.). Leicht löslich in Wasser (F.). Gibt mit Ammoniak die Verbindung $2Hg(SCN)_2 + 3NH_3 + H_2O$ (S. 166) (E.; vgl. F.). Gibt (mikrochemisch) mit Indiumsalzen noch in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag von farblosen Krystallen (HUYSSE, *C.* **1900** I, 317). — $Na_2[Hg(SCN)_4]$ (NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 285). Hygroskopisch (R., C.). — $K_2[Hg(SCN)_4]$ (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 285; vgl. WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 374). Weiße Nädelchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Weniger leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Äther. Leitfähigkeit und Komplexbildung: R., C., *Z. a. Ch.* **27**, 287; vgl.: JANDER, *Z. El. Ch.* **8**, 689; GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **43**, 369; SHERRILL, SKOWRONSKI, *Am. Soc.* **27**, 30. — $Rb_2[Hg(SCN)_4]$ + $^1/_2 H_2O$ (GROSSMANN, *B.* **37**, 1259). *B.* Man läßt 2 Mol. Rubidiumrhodanid auf 1 Mol. Mercurirhodanid einwirken. Farblose monokline Nadeln. Löslich in Wasser. — $Cs_2[Hg(SCN)_4]$ + H_2O (WELLS, BRISTOL, *Am.* **28**, 260). Weiße Prismen. F: 168—170°. Krystallisiert aus Wasser unverändert. — Mg[Hg$(SCN)_4$] (NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989). — Sr[Hg$(SCN)_4$] (wasserfrei und mit 3 H_2O) (NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989). — Ba[Hg$(SCN)_4$] (NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 286). Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., C.). — Zn[Hg$(SCN)_4$] (CLÈVE, *J. pr.* [1] **91**, 227; ROBERTSON, *Chem. N.* **95**, 253; vgl. SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). Weißer krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Salzsäure (CL.). Frisch dargestellt löslich in warmer wäßr. Kaliumrhodanidlösung. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung wird zur maßanalytischen Bestimmung des Zinks benutzt (COHN, *B.* **34**, 3504) und könnte zur qualitativen Erkennung des Zinks neben Aluminium verwendet werden (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 414). Bildung von Mischkrystallen mit den analogen Mercuridoppelsalzen des Cadmiums, Kupfers und Kobalts: BEHRENS, *J.* **1891**, 8. — Cd[Hg$(SCN)_4$] (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 414; vgl. BEHRENS, *J.* **1891**, 9). Vierseitige Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Cu[Hg$(SCN)_4$] (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **27**, 286; vgl. NORDSTRÖM, *B.* **4**, 989). Grüne mikroskopische Täfelchen; rhomboedrisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; schwer löslich in siedendem Wasser. — Fe[Hg$(SCN)_4$] + aq (CLÈVE, *J. pr.* [1] **91**, 228). Braunes Krystallpulver. Luftbeständig. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Verliert bei 100° alles Wasser. — Co[Hg$(SCN)_4$] (CLÈVE, *J. pr.* [1] **91**, 227; ORLOW, *C.* **1906** I, 1411; vgl. SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). Blaue Kryställchen. Schwer löslich in Wasser. Bis 120° unveränderlich. Einw. von Säuren und Alkalien: C.; O. Kann als Mineralfarbe dienen (O.). — Ni[Hg$(SCN)_4$] + 2 H_2O (?) (CLÈVE, *J. pr.* [1] **91**, 228; vgl. SKEY, *Chem. N.* **30**, 25). Himmelblaue Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Verliert bei 120° alles Wasser. ● ● — ● $(NH_4)_2[Hg(SCN)_2Br_2]$ + H_2O (GROSSMANN, *B.* **35**, 2945; vgl. G., *Z. a. Ch.* **37**, 418). Etwas zerfließlich. — $K_2[Hg(SCN)_2Br_2]$ (GROSSMANN, *B.* **35**, 2945; *Z. a. Ch.* **37**, 417; vgl. PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 95; G., *Z. a. Ch.* **37**, 419). Krystallnadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2[Hg(SCN)_2I_2]$ (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 421). Hygroskopische Krystalle. — $K_2[Hg(SCN)_2I_2]$ (PHILIPP, *Ann. d. Physik* **131**, 93; GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 420). Gelbliche Nadeln. Löslich in absolutem Alkohol und konz. Kaliumrhodanidlösung (G.). Wird durch Wasser zersetzt. — Pb[Hg$(SCN)_2(CN)_2$] (CLÈVE, *Bl.* [2] **23**, 72). Weiße Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. ● ●

KSCN + $HgC_2O_2N_2$ (Kaliumrhodanid mit Knallquecksilber) s. S. 151. — 2 $Hg(CN)_2$ + 3 CuCN + KCN + 2 KSCN (ITZIG, *B.* **35**, 109). *B.* Man setzt zu der wäßr. Lösung von $K_2[Cu(SCN)(CN)_3]$ + $^1/_2H_2O$ kleine Mengen Mercurichlorid und krystallisiert aus warmem

Wasser um. Leicht löslich in warmem Wasser. — $Hg[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ s. S. 160 unter den Salzen vom Typus $Me^I[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. — $[Co(NH_3)_6](SCN)_3 + 2Hg(SCN)_2$ s. S. 164 unter Hexamminsalzen.

CH_5N_3 + HSCN (Guanidiniumrhodanid) (DELITSCH, *J. pr.* [2] **8**, 240; **9**, 2; VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 15). *B.* Beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid über 170° (D.; V.; vgl. CLAUS, *A.* **179**, 148). Aus Ammoniumrhodanid und Cyanamid bei 100° (V.). Große Blätter. F: 118°. Sehr leicht löslich in Wasser unter starker Abkühlung; 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 73 Tle., bei 15° 134,9 Tle. Salz (ENGEL, *Bl.* [2] **44**, 424). Schmilzt man das Salz mit Blei, so entsteht Cyanmelamidin (s. S. 170) (BYK, *J. pr.* [2] **20**, 340). — $CH_5N_3 + H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (Guanidinsalz von MORLAND) s. S. 160 unter den Chromidiammintetrarhodaniden vom Typus $Me^I[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. — $2CH_5N_3 + H_2[Pt(SCN)_6]$ (Guanidiniumplatirhodanid) (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 621). Rote Krystalle. Zersetzt sich bei 170—175°, ohne zu schmelzen.

CH₆N

Polymere der Rhodanwasserstoffsäure.

Dimolekulare Rhodanwasserstoffsäure, „Dithiocyansäure" $C_2H_2N_2S_2$ = HS·CS·NH·CN s. S. 216.

Trithiocyanursäure $C_3H_3N_3S_3 = \begin{matrix} C(SH):N\cdot C(SH) \\ N:C(SH)\cdot N \end{matrix}$ s. Syst. No. 3889.

Umwandlungsprodukte und Derivate der Rhodanwasserstoffsäure, deren Konstitution unbekannt oder nicht sicher bekannt ist.

Melam $C_6H_9N_{11} = (H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2$ (?). *B.* und *Darst.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* **10**, 10). Man erhitzt dasselbe auf 200—300°, solange noch Dämpfe entweichen; man erhält um so mehr Melam, je höher das Rhodanammonium erhitzt wird (CLAUS, *A.* **179**, 118). Das Rohprodukt enthält Melamrhodanid neben Melaminrhodanid (Syst. No. 3889), Melem und mehr oder weniger Melon (s. u.) (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **19**, 96; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 286); man kocht es mit Wasser aus, behandelt es dann mit verdünnter kalter Kalilauge und kocht das Ungelöste mit großen Mengen sehr verdünnter Salzsäure; die salzsaure Lösung fällt man mit überschüssiger Kalilauge (K.). — Farbloses Pulver; unlöslich in Wasser; etwas löslich in Säuren (K.). — Melam ist eine schwache Base (K.). Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Melon (LI.). Mit 30%igem Ammoniak entstehen bei 150° Ammelin und Melamin (RATHKE, *B.* **23**, 1675). Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, sowie mit Kalilauge, werden ausschließlich Ammoniak und Ammelin (Syst. No. 3889) gebildet (K., *J. pr.* [2] **33**, 286, 287, 295; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 414). Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entstehen Cyanursäure und Ammoniak (LI.).

Melem $C_6H_6N_{10} = H_2N\cdot(CN)_3(NH)_2(CN)_3\cdot NH_2$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid auf 260° (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 287). Durch Erhitzen von Trithiocyanursäure bis 360° (K., *J. pr.* [2] **33**, 118). — Ist dem Melam sehr ähnlich. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge oder Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 150° ausschließlich in Ammelid und Ammoniak (K., *J. pr.* [2] **33**, 287, 297).

Melon (Mellon) $C_6H_3N_9 = (CN)_3(NH)_3(CN)_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan (s. S. 143—144) oder von Isopersulfocyansäure, Rhodanammonium, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Cyanursäurechloriddiamid (Syst. No. 3888) (LIEBIG, *A.* **10**, 4; **50**, 341; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **19**, 85; VÖLCKEL, *Ann. d. Physik* **61**, 375; HENNEBERG, *A.* **73**, 228; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 287). — Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und indifferenten Lösungsmitteln (LI., *A.* **10**, 5; **50**, 355). — Zerfällt beim Glühen in Stickstoff, Dicyan (LI., *A.* **10**, 5), Ammoniak und Blausäure (LAU., G., *A. ch.* [3] **19**, 100). Löst sich in Kalilauge unter Zersetzung (LI., *A.* **10**, 7; **50**, 355). Es entstehen hierbei zunächst Cyamelursäure (S. 170) und Ammoniak, bei kräftigerer Einwirkung des Alkalis geht die Cyamelursäure in Cyanursäure und Ammoniak über (K., *J. pr.* [2] **33**, 288; vgl. HENNEBERG, *A.* **73**, 235). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Cyanursäure und Ammoniak (LI., *A.* **10**, 7, 32; vgl. HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1005).

Cyamelon, „Melonwasserstoff" $C_9H_3N_{13} = N[(CN)_3]_3(NH)_3$ (?). *B.* Das neutrale Kaliumsalz entsteht: beim Schmelzen von Melon (LIEBIG, *A.* **50**, 344) oder von Melam (LI., *A.* **95**, 273) mit Kaliumrhodanid; aus trocknem Kaliumrhodanid mit trocknem wasserfreiem Kupferrhodanür bei Rotglut (LI., *A.* **50**, 344); als Nebenprodukt bei der Darstellung von Kaliumrhodanid aus gelbem Blutlaugensalz mit Schwefel (LI., *A.* **50**, 343, 345). — *Darst.* Man schmilzt in einer Porzellanschale 7 Tle. Kaliumrhodanid und gießt allmählich 3 Tle.

frisch geschmolzenes Antimonchlorür ein; die ausbrechende Flamme wird jedesmal durch Aufstülpen einer Schale erstickt. Die erhaltene rotbraune Masse zerreibt man und erhitzt sie, unter Umrühren, so lange in einem eisernen Tiegel, bis ein Teil des gebildeten Schwefelantimons sich in der breiartig erweichten Masse am Boden gesammelt hat; dann kocht man die Masse mit Wasser aus, filtriert, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, filtriert und läßt erkalten; die Krystalle des Kaliumsalzes werden wiederholt aus Wasser umkrystallisiert (Li., *A.* **95**, 271). Bei dieser Darstellungsweise können 3 Tle. geschmolzenes Antimonchlorür durch $3^1/_2$ Tle. gepulvertes Wismutchlorür ersetzt werden (Li., *A.* **95**, 272). Man erhitzt Melam, bis die Gasentwicklung aufhört, und schmilzt den Rückstand mit Pottasche; das Produkt wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure umkrystallisiert (Volhard, *J. pr.* [2] **9**, 29). — Das freie Cyamelon ist nur in Lösung bekannt (Li., *A.* **95**, 270). Diese Lösung reagiert stark sauer, zerlegt Carbonate, zersetzt sich aber beim Konzentrieren, selbst im Vakuum, unter Abscheidung von Flocken (Li., *A.* **95**, 270). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge zunächst in Cyamelursäure (s. u.), Ammelid (Syst. No. 3889) und Ammoniak; dann spaltet sich das Ammelid in Ammoniak und Melanurensäure (Syst. No. 3889) und zuletzt in Cyanursäure (Syst. No. 3889) (Li., *A.* **95**, 269). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Kaliumsalz in Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Cyanursäure zerlegt (Li., *A.* **95**, 268). Cyamelon ist eine dreibasische Säure (Li., *A.* **95**, 276). — $KC_9H_2N_{13}$. *B.* Durch Eingießen einer mäßig verdünnten Lösung des neutralen Salzes in warme, verdünnte Salzsäure (Li., *A.* **95**, 276). Kreideartiger Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem mit saurer Reaktion; leicht löslich in Kaliumacetatlösung. — $K_2C_9HN_{13} + 3H_2O$. *B.* Durch Vermischen einer warmgesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum konz. Essigsäure (Li., *A.* **95**, 276). Blättchen. Löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in neutrales und Monokaliumsalz. — $K_3C_9N_{13} + 5H_2O$. Sehr feine, seideglänzende Nadeln (Li., *A.* **10**, 45; **50**, 360; **95**, 273). Verliert 4 Mol. Wasser bei 120°, das fünfte bei 150°. Schmilzt bei Rotgluthitze. 100 Tle. kaltes Wasser lösen 2,67 Tle. trocknes Salz; weit leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Entwickelt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Stickstoff und Dicyan und hinterläßt Cyankalium. — $Ag_3C_9N_{13}$. Weißer Niederschlag. Das bei 180° getrocknete Salz enthält kein Wasser (Li., *A.* **95**, 277; vgl. Li., *A.* **50**, 352, 363; Laurent, Gerhardt, *A. ch.* [3] **19**, 107). Hinterläßt beim Glühen ein Gemenge von Silber und Paracyan.

Cyamelursäure $C_6H_3O_3N_7 = HO(CN)_3{<}^{NH}_{O}{>}(CN)_3OH$ (?). *B.* Das neutrale Kaliumsalz des Cyamelons (s. o.) zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in cyamelursaures Kalium, Ammelid (Syst. No. 3889) und Ammoniak (Henneberg, *A.* **73**, 235; vgl. Liebig, *A.* **95**, 281; Klason, *J. pr.* [2] **33**, 288, 289). — *Darst.* Man erhitzt Melam, solange noch Gase entweichen, und löst den Rückstand in heißer konz. Kalilauge (Volhard, *J. pr.* [2] **9**, 30); die freie Säure kann aus ihren Salzen durch stärkere Mineralsäuren erhalten werden (H., *A.* **73**, 242). — Krystalle mit $2^1/_2H_2O$ (aus Wasser) (H., *A.* **73**, 242). Löslich in 420 Tln. Wasser von 17°. — Liefert beim Erhitzen Cyansäure, Cyanursäure und hinterläßt Melon. Starke, dreibasische Säure, zerlegt Carbonate (H., *A.* **73**, 242). — $K_3C_6O_3N_7 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus Wasser). Löslich in 7,4 Tln. Wasser von 18°, in 1—2 Tln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagiert stark alkalisch (H.). — $KC_6H_2O_3N_7 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure erhalten. Dünne Blättchen. Löslich in Wasser. Reagiert sauer (H.). — $Ag_3C_6O_3N_7$. Käsiger amorpher Niederschlag (H.). — $Ba_3(C_6O_3N_7)_2 + H_2O$ (bei 120°). Nädelchen. Schwer löslich in Wasser (H.).

Cyanmelamidin $C_7H_{15}ON_{13}$. *B.* Beim Schmelzen von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin mit Bleioxyd oder besser mit fein verteiltem Blei (erhalten durch gelindes Erhitzen von PbO im Wasserstoffstrome) (Byk, *J. pr.* [2] **20**, 340). — Krystallinisch. Zersetzt sich bei etwa 250°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat Blausäure und Melamin (Syst. No. 3889). Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, während beim Kochen mit konz. Salpetersäure Blausäure und Ammelin (Syst. No. 3889) auftreten. Mit Silbernitrat gibt Cyanmelamidin einen Niederschlag von Ammelinsilberoxyd $C_3H_5ON_5 + AgOH$, während Ammelinnitrat gelöst bleibt.

Kanarin[1] $(C_3H_6ON_8S_7)_x$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Goldberg, *J. pr.* [2] **63**, 43; **64**, 175, 439, 450, 452, 460 ff., 470. — *B.* Durch Behandlung der aus Rhodansalzen durch Einw. von Halogenen (Chlor, Brom) oder anderen Oxydationsmitteln entstehenden Schwefelcyan- oder „Pseudoschwefelcyan"-Produkte (vgl. S. 143—144) mit Alkalien (Goldberg, Siepermann, Flemming, D. R. P. 101804; *Frdl.* **5**, 651; Goldberg,

[1]) In der Literatur wurden vielfach die Begriffe Kanarin und „Pseudoschwefelcyan" nicht richtig unterschieden.

J. pr. [2] **63**, 41, 42, 44, 477 ff., 483, 484 ff., 493 ff.; **64**, 166, 168, 176, 466, 468, 470; vgl.: MILLER, D. R. P. 32356; *Frdl.* **1**, 565; PROCHOROW, MILLER, *D.* **253**, 130; MARKOWNIKOW, Ж. **16**, 380; *B.* **17** Ref., 279). Nach GOPPELSRÖDER (*D.* **254**, 83; *B.* **17** Ref., 522; vgl. auch LIDOW, Ж. **16**, 271; *B.* **17** Ref., 252) soll sich bei der Elektrolyse wäßr. Rhodanidlösungen direkt der Farbstoff Kanarin auf der Faser erzeugen lassen, während nach GOLDBERG (*J. pr.* [2] **63**, 474; **64**, 470) wahrscheinlich auch hier zunächst Pseudoschwefelcyan entsteht, welches erst bei evtl. Nachbehandlung mit Alkalilösungen in Kanarin umgewandelt werden dürfte. — *Darst.* Man leitet über fein verteiltes, trocknes Alkali- oder Erdalkalirhodanid bei 150—180° unter ständiger Bewegung der Reaktionsmasse die äquivalente Menge trocknen Chlors und digeriert das durch Auslaugen mit Wasser von Alkali- bzw. Erdalkalichlorid befreite Schwefelcyanprodukt mit verdünnter Natronlauge bei 60°, wobei das Natriumsalz des Farbstoffs ungelöst zurückbleibt (GOL., SI., F., D. R. P. 101804; *Frdl.* **5**, 651; GOL., *J. pr.* [2] **64**, 179, 467). Zur Reinigung löst man das Natriumsalz durch Digerieren in Kalilauge und fällt dasselbe wieder durch überschüssige Natronlauge; aus dem abgeschiedenen Natriumsalz gewinnt man durch Zersetzung mit Säure das freie Kanarin (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 180, 440). — Voluminöse schleimige Masse, die nach dem Trocknen beim Zerreiben ein gelbrotes Pulver liefert (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 43, 479; **64**, 180). Unlöslich in Wasser (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 479). — Kanarin verändert sich bei 150—160° fast gar nicht; bei trockner Destillation hinterbleibt Melon (S. 169) und sublimiert Schwefel, während Wasser und Schwefelkohlenstoff überdestillieren und Schwefelwasserstoff entweicht (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 443). Ist gegen Reduktionsmittel sehr beständig (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 43). Wasser greift bei 100° im Einschlußrohr nicht an; bei 180° entstehen Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Schwefel, Cyanursäure und ein in Wasser unlösliches organisches Produkt (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 442); ebenso wirkt konz. Salzsäure bei 150—180° (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 442). Kanarin wird durch siedende überschüssige Kalilauge in eine schwefelärmere Substanz übergeführt (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 440). Mit Alkalilauge bei 150—180° unter Druck tritt unter Bildung von viel Ammoniak vollkommene Zersetzung ein; analog wirken Alkalihydrosulfide, wäßr. Ammoniak, Schwefelammoniumlösung und Anilin (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 441). — Ist ungiftig (K. WOLF; vgl. GOL., *J. pr.* [2] **64**, 180). — Kanarin ist ein substantiver Baumwollfarbstoff (vgl. MILLER, D. R. P. 32356; *Frdl.* **1**, 565; GOL., *J. pr.* [2] **63**, 476, 484). Über das Färben mit Kanarin, seine Färbekraft, Nuancen, Echtheit, Verwendung im Druck und als Beize für basische Anilinfarbstoffe vgl.: H. SCHMID, *D.* **251**, 42; PROCHOROW, MILLER, *D.* **253**, 130; KÖCHLIN, *D.* **253**, 131; GOPPELSRÖDER, *D.* **254**, 84; *B.* **17** Ref., 522; GOL., *J. pr.* [2] **64**, 180, 470.

Natriumsalz. Amorphe, schleimige, außerordentlich voluminöse, orangerote bis bräunliche Fällung, die zu einer dunkelbraunroten glänzenden Masse eintrocknet. Quillt mit Wasser stark auf, löst sich in viel Wasser und wird dabei hydrolysiert (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 43, 478; **64**, 180, 446). — Kaliumsalz. In Wasser leichter löslich als das Natriumsalz; im übrigen ihm ähnlich (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 478; **64**, 180, 446). — Über Versuche zur Herstellung weiterer Salze vgl. GOL., *J. pr.* [2] **64**, 449.

Verbindung $(C_3H_4ON_4S_2)_x$ (?). *B.* Entsteht neben viel Kanarin (S. 170) durch Behandlung des aus trocknen Alkali- oder Erdalkalirhodaniden bei der Einwirkung von Halogenen (Chlor, Brom) sich bildenden Schwefelcyanproduktes $(CNS)_x$ (vgl. S. 143) mit Alkalien; die vom Kanarin abfiltrierte, alkalische Lösung zersetzt man durch Salzsäure. Man reinigt das erhaltene Produkt durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit absolutem Alkohol (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **63**, 44; **64**, 179, 452, 467). — Schleimiger, sehr voluminöser Niederschlag, der zu einer mattgelben amorphen Masse eintrocknet (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 453). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Lösungen von Alkali- oder Ammoniumcarbonat (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 454). — Beim Erhitzen unter Luftabschluß scheint Melon (S. 169) zu entstehen (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 454). Liefert mit konz. Salzsäure bei 150° Cyanursäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak (GOL., *J. pr.* [2] **63**, 44; **64**, 453, 457). Durch Erhitzen mit Ammoniak oder Schwefelammonium (nicht über 100°) erhält man Thioammelin (Syst. No. 3889) (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 457, 460), mit Kaliumhydrosulfidlösung Dithiomelanurensäure (Syst. No. 3889) (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 458). Mit rauchender Salpetersäure tritt sehr heftige Reaktion, oft mit Feuererscheinung, ein (GOL., *J. pr.* [2] **64**, 460).

Thionyldirhodanid oder Thionylbisthiocarbimid $C_2ON_2S_3 = SO(SCN)_2$ oder $SO(NCS)_2$ oder Gemisch beider. Zur Konstitution vgl. DIXON, *Soc.* **79**, 551. — *B.* Aus Quecksilberrhodanid und Thionylchlorid (in Schwefelkohlenstoff) bei gewöhnlicher Temperatur (MC MURTRY, *Soc.* **55**, 48). — Amorphes orangefarbenes Pulver (M.). Unlöslich in kaltem Wasser, Äthylalkohol, Amylalkohol, Äther, Ligroin, Chloroform, Phenol und Eisessig, löslich in Schwefelkohlenstoff und in heißem Benzol (M.). Schwer löslich in Ammoniak (M.). — Sehr beständig; wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert (M.). Beim Behandeln

mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder beim Erwärmen mit alkalischer Blei- oder Quecksilberlösung tritt reichliche Bildung von Metallsulfiden ein (DI.).

Phosphortrirhodanid oder **Phosphortristhiocarbimid** $C_3N_3S_3P = P(SCN)_3$ oder $P(NCS)_3$ oder Gemisch dieser beiden Formen. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 2154. — *Darst.* Man mengt 5 Tle. Bleirhodanid mit gleich viel Sand, gibt 1 Tl. Phosphortrichlorid hinzu, erhitzt auf dem Wasserbade, destilliert und erhitzt das Destillat auf 200° (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 349). Man mischt 4—5 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid mit Benzol zu einer teigartigen Masse, gibt 1 Mol.-Gew. frischdestilliertes (DI., T.) PCl_3 in der 3—4-fachen Menge Benzol hinzu, läßt erkalten, saugt vom Ammoniumchlorid und Ammoniumrhodanid ab, wäscht diese Salze mit trocknem Benzol nach, destilliert das Benzol ab und setzt die Destillation im Vakuum fort (DIXON, *Soc.* **85**, 353). — Fast farbloses Öl. Riecht beim Kochen ungewöhnlich scharf (M.). Erstarrt nicht bei —20° (M.). Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen (M.). Fängt bei 260—270° zu kochen an und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff (M.). Kp_{30}: 180°; Kp_{20}: 169°; Kp_{14}: 161° (DI., *Soc.* **85**, 354). D^{18}: 1,625 (M.); $D_4^{13,5}$: 1,487 (DI., *Soc.* **85**, 355); D_4^{15}: 1,483 (DI., T.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (M.). n_D^{15}: 1,71739 (DI., T.). Mol.-Refr.: DI., T. — Wird von kaltem Wasser zersetzt in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff (M.). Diese Hydrolyse geht nur teilweise vor sich, der durch Wasser nicht angreifbare Anteil zeigt die physikalischen Eigenschaften des ursprünglichen Produktes (DI., *Soc.* **85**, 356). Beim Kochen mit einer alkalischen Lösung von Bleisalzen tritt merklich Entschwefelung ein (DI., *Soc.* **85**, 355). Reagiert mit Alkohol in Benzol-Lösung unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, Isopersulfocyansäure (Syst. No. 4445) und einer öligen, sauren, sich leicht zersetzenden Flüssigkeit (DI., *Soc.* **81**, 168). Der der Einw. des Wassers nicht zugängliche Teil gibt mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Benzollösung die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot P(CNS)_2$ (Syst. No. 1637b) (DI., *Soc.* **85**, 358) und mit 2 weiteren Mol.-Gew. Anilin die Verbindung $C_{21}H_{21}N_6S_3P$ (Syst. No. 1637b) (DI., *Soc.* **85**, 360); letztere Verbindung entsteht auch aus 3 Mol.-Gew. Anilin in Benzol und 1 Mol.-Gew. Phosphortrirhodanid ohne dessen vorherige Behandlung mit Wasser (DI., *Soc.* **85**, 355). — Die Dämpfe erzeugen Kopfschmerzen und sind giftig (M.).

Phosphoryltrirhodanid oder **Phosphoryltristhiocarbimid** $C_3ON_3S_3P = PO(SCN)_3$ oder $PO(NCS)_3$ oder Gemisch dieser beiden Formen. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 2157. — *B.* Aus Phosphoroxychlorid und Kaliumrhodanid oder Ammoniumrhodanid in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 362). — *Darst.* Aus frisch destilliertem Phosphoroxychlorid und Bleirhodanid in einer Lösung von naphthalinfreiem Cumol (DI., T.). — Blaßgelbes, stark lichtbrechendes Öl (DI.). Kp_{21}: 175° (DI.); Kp_{14}: 164° (DI., T.); Kp_{11}: 159° (DI., T.). D_4^{15}: 1,518 (DI., T.); $D^{13,5}$: 1,52 (DI.). n_D^{15}: 1,6918 (DI., T.). Mol.-Refr.: DI., T. — Wird durch Wasser völlig hydrolysiert unter Bildung von Phosphorsäure, Rhodanwasserstoffsäure und etwas Isopersulfocyansäure (Syst. No. 4445) (DI.). Beim Erwärmen mit alkalischer Bleisalzlösung bildet sich langsam Bleisulfid; schneller reagieren Quecksilbersalze oder Cadmiumsalze; bei Einw. von ammoniakalischer Silbernitratlösung tritt reichliche Entschwefelung schon in der Kälte ein (DI.; DI., T.). Mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Benzollösung entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot PO(CNS)_2$ (Syst. No. 1637b) (DI.; DI., T.), mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzol die Verbindung $(C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH)_2PO(CNS)$ (Syst. No. 1637b) (DI., T.), mit 3 Mol.-Gew. Anilin in Benzol bei 65° die Verbindung $C_{21}H_{21}ON_6S_3P$ (Syst. No. 1637b) (DI.; DI., T.). Mit Diphenylamin entsteht die Verbindung $(C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot PO(NCS)_2$ (Syst. No. 1639) (DI., T.). Mit p-Toluidin (3 Mol.), α-Naphthylamin (3 Mol.) und Benzylanilin (1 Mol.) entstehen ähnliche Verbindungen (DI.).

Arsentrirhodanid oder Arsentristhiocarbimid $C_3N_3S_3As = As(SCN)_3$ oder $As(NCS)_3$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge aus Arsentrichlorid und Bleirhodanid (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 351). — Krystalle. Völlig unlöslich in Äther, Chlorschwefel, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. — Zerfällt mit Wasser oder Alkalien in arsenige Säure und Rhodanwasserstoff.

Bortrirhodanid oder **Bortristhiocarbimid** $C_3N_3S_3B = B(SCN)_3$ oder $B(NCS)_3$. *B.* Aus trocknem Silberrhodanid beim Schütteln mit Borbromid in Benzol (COCKSEDGE, *Soc.* **93**, 2177). — Rhombenförmige Krystalle oder Nadeln (aus Benzol), Platten (aus Äther). Wird bei 100° dunkel; zersetzt sich bei der Destillation größtenteils. — Zersetzt sich mit Wasser oder Alkalien unter Bildung von Borsäure und Rhodanwasserstoffsäure. Gibt mit Anilin in Benzollösung Phenylthioharnstoff (Syst. No. 1635).

Siliciumtetrarhodanid $C_4N_4S_4Si = Si(SCN)_4$ s. S. 180.

Verbindung $C_5H_5N_3Cl_6S$, vielleicht $= CS\begin{matrix}\diagup NH-CH(CCl_3)\diagdown \\ \diagdown NH-CH(CCl_3)\diagup\end{matrix}NH$ (?). *B.* Beim Schmelzen von Chloralhydrat mit Ammoniumrhodanid (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] **18**, 430). — Weiße

Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalien und Mineralsäuren. — Zersetzt sich beim Lösen in warmer konz. Schwefelsäure (unter Bildung von Chloral und Ammoniak) oder in warmer Alkalilauge. Durch Jod und Metalloxyde wird der Substanz der Schwefel nicht entzogen.

N-Derivate des Thiocarbimids R·N:CS.

N-Alkyl-thiocarbimide (Senföle) Alk·N:CS sind bei den einzelnen Aminen Alk·NH_2 (Syst. No. 335 ff.) als funktionelle Derivate eingereiht.

Methoxymethyl-thiocarbimid, Methoxymethyl-senföl, Isothiocyan-dimethyläther C_3H_5ONS = CH_3·O·CH_2·N:CS. *B.* Aus Monochlor-dimethyläther (Bd. I, S. 580) in Benzol mit Kaliumrhodanid bei 110° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **41**, 340). — Stechend riechendes, die Augen angreifendes Öl. Kp_{770}: 138°; Kp_{30}: 56—60°.

Äthoxymethyl-thiocarbimid, Äthoxymethyl-senföl, [Isothiocyan-methyl]-äthyläther C_4H_7ONS = CH_3·CH_2·O·CH_2·N:CS. *B.* Aus Chlormethyl-äthyl-äther (Bd. I, S. 581) in Benzol mit Kaliumrhodanid bei 120—130° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **41**, 341). — Unangenehm riechendes, die Augen angreifendes Öl. Kp_{97-100}: 93—97°. — Gibt mit wäßr. Ammoniak Äthoxymethyl-thioharnstoff C_2H_5·O·CH_2·NH·CS·NH_2 (S. 190).

Isoamyloxymethyl-thiocarbimid, [Isothiocyan-methyl]-isoamyl-äther $C_7H_{13}ONS$ = $(CH_3)_2CH$·CH_2·CH_2·O·CH_2·N:CS. *B.* Aus Chlormethyl-isoamyl-äther (Bd. I, S. 581) in Benzol mit Kaliumrhodanid bei 120—130° (J., G., *Am.* **41**, 341). — Öl. Kp: 208° bis 210°; Kp_{34}: 122—125°; Kp_{22-23}: 111—114°. — Zersetzt sich an der Luft unter Bildung einer gelben Substanz. Geht beim Erhitzen mit Benzol und Thiobenzoesäure in ein Polymeres $(C_7H_{13}ONS)_x$ über.

Polymerer Isothiocyanmethylisoamyläther $(C_7H_{13}ONS)_x$. *B.* Beim Erwärmen von Isothiocyan-methylisoamyläther mit Benzol und Thiobenzoesäure auf dem Wasserbade (J., G., *Am.* **41**, 342). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°. Unlöslich in Natronlauge.

Acetylthiocarbimid, Acetyl-isothiocyanat C_3H_3ONS = CH_3·CO·N:CS. Zur Konstitution vgl.: HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 566; DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Aus Acetylchlorid und Bleirhodanid (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 295). — Schwach gelbliche, stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit (M.). Kp: 132—133° (M.), 134,5° (DI., H., *Soc.* **87**, 473); Kp_{9-10}: 30—32° (DI., T., *Soc.* **93**, 686). D^{16}: 1,151 (M.). $D_4^{13,35}$: 1,1523 (H.); $n_D^{13,4}$: 1,5231 (H.). Löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (M.). — Zerfällt mit Wasser in Essigsäure und Rhodanwasserstoffsäure (M.); mit verdünnten Säuren entstehen außerdem Isopersulfocyansäure (Syst. No. 4445), Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid (M.). Die beim Kochen mit verdünnten Alkalien erhaltene Lösung gibt nach Zugabe von Bleiacetat einen reichlichen Niederschlag von Bleisulfid, sie enthält außerdem Rhodanwasserstoffsäure (DI., T.). Äthylalkohol wirkt heftig ein unter Bildung von Essigsäureäthylester, Rhodanwasserstoff, Schwefel und Pseudoschwefelcyan (S. 143—144) (DIXON, *Soc.* **61**, 529). Liefert mit Aldehydammoniak die Verbindung $C_7H_{15}O_2N_3S$ (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (DI., *Soc.* **61**, 530). Reagiert mit Anilin in trocknem Benzol, Toluol oder Xylol sowohl unter Bildung von symm.-Phenyl-acetylthioharnstoff (Syst. No. 1637) als auch unter Bildung von Acetanilid und Rhodanwasserstoff (DI., H., *Soc.* **87**, 472; H., *Soc.* **89**, 557; vgl. DORAN, *Soc.* **87**, 333). Analog wirkt o-Toluidin (H.). Gibt mit Diphenylamin N.N-Diphenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (Syst. No. 1639) (DI., T., *Soc.* **93**, 689). Über die Reaktion mit Ammoniak und mit verschiedenen Aminen vgl. auch: DO., *Soc.* **87**, 333; DI., *Soc.* **89**, 892.

Propionylthiocarbimid C_4H_5ONS = CH_3·CH_2·CO·N:CS. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Aus Propionylchlorid und Bleirhodanid in trocknem Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 856). — Farblose, stark lichtbrechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit von stechendem Geruch (DI.). Löslich in Alkohol und Äther (DI.). — Wird durch Wasser zersetzt (DI.). Wird durch ammoniakalische Silbernitratlösung oder alkalische Bleitartratlösung mindestens zum Teil entschwefelt (DI.). Reagiert mit Anilin und gewissen anderen aromatischen Aminen in Benzol analog dem Acetylthiocarbimid (DI.; HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 559). Mit Piperidin entsteht rhodanwasserstoffsaures Piperidin (DI.).

Butyrylthiocarbimid C_5H_7ONS = CH_3·CH_2·CH_2·CO·N:CS. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Siedet unter Zersetzung bei 180° (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 299).

Isobutyrylthiocarbimid $C_5H_7ONS = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N:CS$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Bleirhodanid (DIXON, *Soc.* **69**, 862). — Blaßgelbe, die Augen etwas reizende, schwach nach Buttersäure riechende Flüssigkeit (DI.). — Beim Kochen mit Wasser wird Rhodanwasserstoff abgespalten (DI.). Wird beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder alkalischer Bleitartratlösung reichlich entschwefelt (DI.). Reagiert mit Anilin und anderen aromatischen Aminen (o-, p-Toluidin, α-Naphthylamin) in Alkohol analog dem Acetyl- und Propionylthiocarbimid (DI.).

Isovalerylthiocarbimid $C_6H_9ONS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N:CS$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Aus Isovalerylchlorid und Bleirhodanid in trocknem Benzol (DIXON, *Soc.* **67**, 1040). — Goldgelb. Die Dämpfe reizen stark zu Tränen (DI.).

Capronylthiocarbimid $C_7H_{11}ONS = C_5H_{11}\cdot CO\cdot N:CS$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Aus Capronylchlorid und Ammoniumrhodanid in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 807). — Farblose, mäßig lichtbrechende, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch (DI.). Kp_{23}: 108°; D_{15}^{16}: 1,0165 (DI.).

Palmitylthiocarbimid $C_{17}H_{31}ONS = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot N:CS$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Aus Palmitinsäurechlorid und Bleirhodanid in Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 1594). — Weiche Masse, die bei Handwärme schmilzt und unter 10 mm bei 200° bis 205° destilliert (DI.).

Stearylthiocarbimid $C_{19}H_{35}ONS = C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot N:CS$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. *B.* Aus Stearinsäurechlorid und Bleirhodanid in Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 1599).

Succinylbisthiocarbimid $C_6H_4O_2N_2S_2 = (-CH_2\cdot CO\cdot N:CS)_2$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Aus Bernsteinsäuredichlorid und Bleirhodanid in trocknem Benzol (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 565). — Nicht flüchtiges Öl (D., D.). Wurde nicht rein erhalten (D., D.). — Wird von Wasser in Bernsteinsäure und Rhodanwasserstoff zerlegt (D., D.). Wird durch ammoniakalische Silbernitratlösung oder alkalische Bleitartratlösung mindestens zum Teil entschwefelt (D., D.). Alkoholisches Ammoniak erzeugt Succinamid (**Bd. II, S. 614**) (D., D.). Verbindet sich mit absolutem Alkohol in Benzollösung zu Succinylbisthiourethan (S. **138**) (D., D.). Reagiert mit Anilin und anderen aromatischen Aminen in Benzol analog dem Acetylthiocarbimid (D., D.).

Carbomethoxythiocarbimid, Senfölameisensäuremethylester $C_3H_3O_2NS = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$. *B.* Beim Zufügen von Chlorameisensäuremethylester zu einer heiß gesättigten Lösung von Kaliumrhodanid in trocknem Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696). — Fast farbloses Öl von stechendem Geruch. Kp_{12}: 30°. D_4^{15}: 1,152. n_D^{15}: 1,48862. Mol.-Refraktion: D., T. — Gibt mit Diphenylamin in heißem Benzol N.N-Diphenyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff (Syst. No. 1639).

Carbäthoxythiocarbimid, Senfölameisensäureäthylester $C_4H_5O_2NS = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$. *B.* Beim Erhitzen von Bleirhodanid mit einer Lösung von Chlorameisensäureäthylester in Toluol (DORAN, *Soc.* **69**, 325, 335). Aus Chlorameisensäureäthylester und Kaliumrhodanid in trocknem Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 697). — Flüssig. Kp_{30}: ca. 83° (geringe Zersetzung) (DI., T.); Kp_{21}: 66—67° (DO.); Kp_{14}: 43° (DI., T.). D_4^{15}: 1,112 (DI., T.). n_D^{15}: 1,47985 (DI., T.); Mol.-Refr.: DI., T. Löslich in Benzol, Toluol, Äther, Petroläther (DO.). — Wird durch Wasser allmählich zersetzt (DO.). Wird durch alkalische Blei- und ammoniakalische Silberlösungen leicht entschwefelt (DO.); daneben enthält aber die Lösung stets Rhodanwasserstoffsäure (DI., T.). Verbindet sich direkt mit Alkoholen zu Carbäthoxythiocarbamidsäureestern (DO.). Verbindet sich direkt mit Ammoniak zu Thioallophansäureäthylester (S. **191**), sowie mit aliphatischen und aromatischen primären und sekundären Aminen zu den entsprechenden Derivaten desselben (DO.), so z. B. mit Diphenylamin in heißem Benzol zu Diphenylthioallophansäureäthylester (Syst. No. 1639) (DI., T.); auch mit anderen Basen (Piperidin, Phenylhydrazin) entstehen analoge Verbindungen (DO.).

N-Thiocarbonyl-N'-monothiocarbäthoxy-harnstoff $C_5H_6O_2N_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N:CS$. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 696. — *B.* Man erhitzt Natriumrhodanid (oder Bleirhodanid) mit Phosgen und Toluol im Autoklaven auf 100°, filtriert das Reaktionsgemisch, versetzt das klare Filtrat mit überschüssigem fast absolutem Alkohol, dampft die Lösung ein und wäscht den Rückstand mit Essigsäureäthylester aus (DI., *Soc.* **83**, 86). — Hellgelbe Prismen (aus trocknem Benzol) (DI.). Erweicht bei 133°, schmilzt bei 141—142° (korr.) unter Aufschäumen (DI.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in Äther und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser (DI.). — Zersetzt sich mit heißem Wasser unter Bildung von Kohlensäure, Rhodanwasserstoffsäure und einer in weißen Prismen krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 180—181°

(Di.). Leicht löslich in warmen Alkalien; die Lösung wird beim Kochen mit alkalischen Blei-, Quecksilber- oder Silbersalzen teilweise entschwefelt (Di.).

Cyanthiocarbimid, Cyansenföl (?) C_2N_2S = NC·N:CS (?) s. bei N-Cyan-dithiocarbamidsäure, S. 217.

S-Derivate der Rhodanwasserstoffsäure R·S·CN.

Thiocyansäure-methylester, Rhodanmethan, Methylthiocyanat, Methylrhodanid $C_2H_3NS = CH_3 \cdot S \cdot CN$. *B.* Man destilliert die konz. wäßr. Lösungen von gleichen Teilen Kaliumrhodanid und methylschwefelsaurem Calcium (Cahours, *A.* **61**, 95; Muspratt, *A.* **65**, 259). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf gesättigte Kaliumrhodanidlösung (Kaufler, Pomeranz, *M.* **22**, 495; Walden, *B.* **40**, 3215, 4301). Durch Einw. von Methyljodid auf Silberrhodanid (Kau., Po.) oder andere Rhodanide (Schlagdenhauffen, *A. ch.* [3] **56**, 298). Bei Zusatz einer ätherischen Lösung von Rhodanwasserstoffsäure zu einer ätherischen Diazomethanlösung bei −5° (Palazzo, Scelsi, *G.* **38** I, 667). Beim Erhitzen von Dimethylsulfid mit Bromcyan auf 100° im geschlossenen Rohr (Cahours, *J.* **1875**, 257).

Lauchartig riechende Flüssigkeit (C., *A.* **61**, 96). Kp: 130—133° (C., *J.* **1875**, 257; Pa., Sce.); Kp_{770}: 130° (Berthelot, *C. r.* **130**, 442); Kp_{758}: 130—131° (Hawthorne, *Soc.* **89**, 562); $Kp_{757,2}$: 132,9° (Pierre, *J.* **1851**, 51; *A. ch.* [3] **33**, 204; Kahlenberg, *Ph. Ch.* **46**, 64); $Kp_{749,33}$: 129,6—130° (korr.) (reduziert auf 0°) (Nasini, Scala, *G.* **17**, 67). D_4^{70}: 1,0149 (Ha.); D_4^{55}: 1,0331 (Ha.); $D_{4\,vac}^{50}$: 1,0380 (Walden, *Ph. Ch.* **65**, 139); $D_{4\,vac}^{25}$: 1,06782 (W., *Ph. Ch.* **59**, 394; **60**, 91); $D_4^{23,8}$: 1,06935 (N., Sca.); D_4^{16}: 1,0778 (Ha.); $D_{4\,vac}^{0}$: 1,0970 (W., *Ph. Ch.* **55**, 227); $D_{4\,vac}^{0}$: 1,0958 (W., *Ph. Ch.* **65**, 139); D^0: 1,08794 (Pi.); D^t: 1,0958 (1−0,001055 t) (W., *Ph. Ch.* **65**, **139**). Ausdehnung: Pi.; W., *Ph. Ch.* **65**, 139. — Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen (C., *A.* **61**, 96). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: Kah.; W., *Ph. Ch.* **55**, 683. Ionisierungsvermögen: Kah.; W., *Ph. Ch.* **54**, 196. Molekulare Siedepunktserhöhung: 26,4 (W., *Ph. Ch.* **55**, 298). — n_D^{25}: 1,46694 (W., *Ph. Ch.* **59**, 394); $n_D^{23,8}$: 1,46801 (N., Sca.); $n_D^{12,5}$: 1,4764 (Ha.); $n_\alpha^{23,8}$: 1,46509; $n_\beta^{23,8}$: 1,47624; $n_\gamma^{23,8}$: 1,48285 (N., Sca.). Molekulare Refraktion: N., Sca.; W., *Ph. Ch.* **59**, 394; molekulare Refraktion für verschiedene Temperaturen: Ha. Dispersion: N., Sca. — Oberflächenspannung und Binnendruck: W., *Ph. Ch.* **65**, 139; **66**, 395. Innere Reibung: W., *Ph. Ch.* **55**, 227. — Mol. Verbrennungswärme (dampfförmig) bei konstantem Volum: 452,1 Cal., bei konstantem Druck: 453,1 Cal. (Berthelot), (flüssig) bei konst. Dr. 398,95 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch.* **52**, 343). — Dielektrizitätskonstante: Kah.; W., *Ph. Ch.* **46**, 179; Eggers, *C.* **1904** I, 1390. Elektrisches Leitvermögen: Kah.; W., *Ph. Ch.* **46**, 156.

Reines Methylrhodanid wandelt sich beim Erhitzen auf 180—185° großenteils in Methylsenföl um (Hofmann, *B.* **13**, 1351; **18**, 2196). Erhitzt man aber Methylrhodanid mit einer Spur Salzsäure oder Schwefelsäure, so polymerisiert es sich daneben zu Trithiocyanursäuretrimethylester (Syst. No. 3868) (Ho.). Gibt beim Behandeln mit konz. Salpetersäure Methansulfonsäure (Syst. No. 325) (Muspratt, *A.* **65**, 259). Wird durch unterchlorigsaure Salze zu Methansulfonsäure, Stickstoff und Kohlendioxyd oxydiert (Oechsner de Coninck, *C. r.* **126**, 838). Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Ammoniak, Dimethyldisulfid (Bd. I, S. 291), Kaliumcyanid und Kaliumcarbonat (C., *A.* **61**, 96). Beim Erwärmen mit alkoholischem Kaliumsulfid werden Kaliumrhodanid und Dimethyldisulfid gebildet (C., *A.* **61**, **96**). Bei der Einw. von verdünntem überschüssigem Ammoniak entstehen Dimethyldisulfid, Harnstoff und Ammoniumformiat (Jeanjean, *J.* **1862**, 364; *A.* **125**, 251). Wird durch konz. Schwefelsäure analog dem Äthylrhodanid (s. u.) zersetzt (Schmitt, Glutz, *B.* **1**, 169). Von trocknem Chlor wird Methylrhodanid, namentlich an der Sonne, zerlegt in Cyanurchlorid (C., *A.* **61**, 96), Tetrachlorkohlenstoff (Riche, *A.* **92**, **357**), Chlorwasserstoff, Thiophosgen und Thiocarbonyltetrachlorid (s. S. **135**) (James, *Soc.* **51**, 268). — Beim Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° wird Trimethylsulfoniumjodid (Bd. I, S. 290) gebildet (C., *A. ch.* [5] **10**, 31; *J.* **1875**, 257). Verbindet sich mit Thioessigsäure beim Erwärmen für sich oder in Benzollösung zu N-Acetyl-dithiocarbamidsäuremethylester (Wheeler, Merriam, *Am. Soc.* **23**, 290). Reagiert mit Kupferacetessigester analog dem Äthylrhodanid (s. u.) (Kohler, *Am.* **22**, 73). Beim Erhitzen mit Triäthylphosphin im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Triäthylphosphinsulfid $(C_2H_5)_3PS$ (Syst. No. 403) neben anderen Produkten (Hofmann, *A. Spl.* **1**, 53).

Thiocyansäure-äthylester, Rhodanäthan, Äthylrhodanid $C_3H_5NS = C_2H_5 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Kaliumrhodanid und Äthylchlorid (Löwig, *Ann. d. Physik* **67**, 101) oder Äthyljodid (Schlagdenhauffen, *A. ch.* [3] **56**, 297). Man destilliert die konz. wäßr. Lösungen von gleichen Teilen Kaliumrhodanid und äthylschwefelsaurem Calcium (Cahours, *A.* **61**, 99; Muspratt, *A.* **65**, 252). Durch Schütteln von 97 g Kaliumrhodanid in 50 ccm Wasser mit 154 g Diäthylsulfat (Walden, *B.* **40**, 3215). Aus Rhodanwasserstoffsäure und Diazoäthan in Äther bei −5° (Palazzo, Scelsi, *G.* **38** I, 669).

Flüssigkeit von lauchartigem Geruch (C.). Kp: 146° (korr.) (BUFF, *B.* **1**, 206); Kp: 143° (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 444), 141—142° (MEYER, *A.* **171**, 47), 140—142° (PALAZZO, SCELSI.); Kp_{758}: 145,2—145,4° (HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 563); Kp_{749}: 143,6° (korr.) (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 68); Kp_{738}: 141,5—143,0° (KAHLENBERG, *Ph. Ch.* **46**, 64). D^{16}: 1,020 (C.); D^{20}: 1,0099 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); $D_4^{22,9}$: 1,00715 (N., SCA.); $D_{4\,vac}^{25}$: 0,9964; $D_{4\,vac}^{0}$: 1,0209 (W., *Ph. Ch.* **55**, 227); D^{78}: 0,9491; D^{71}: 0,9557; D^{40}: 0,9885; D^{15}: 1,0150 (H.); D^0: 1,0330; D^{19}: 1,0126; D^{146}: 0,8698 (BUFF). — Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol oder Äther (C.). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: KAH.; W., *Ph. Ch.* **55**, 683. Ionisierungsvermögen: KAH.; W., *Ph. Ch.* **54**, 197. — n_D^{15}: 1,4684 (HAWTH.); $n_D^{22,9}$: 1,46533; $n_\alpha^{22,9}$: 1,46234; $n_\beta^{22,9}$: 1,47303 (N., SCA.). Molekularrefraktion: N., SCA.; GLA. Mol.-Refraktion für verschiedene Temperaturen: HAWTH. Molekulardispersion: N., SCA.; GLA. — Oberflächenspannung und Binnendruck: W., *Ph. Ch.* **66**, 393; innere Reibung: W., *Ph. Ch.* **55**, 227. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 612,5 Cal., bei konstantem Druck: 613,8 Cal. (BERTH.). — Dielektrizitätskonstante: KAH.; W., *Ph. Ch.* **46**, 179; EGGERS, *C.* **1904** I, 1390. Elektrisches Leitvermögen: KAH.; W., *Ph. Ch.* **46**, 157.

Polymerisiert sich beim Erhitzen auf 190° in Gegenwart minimaler Mengen Säure analog dem Methylrhodanid (s. o.) (HOFMANN, *B.* **18**, 2198). Wird durch konz. Salpetersäure oder Kaliumchlorat zu Äthansulfonsäure (Syst. No. 325) (neben anderen Produkten) oxydiert (MU., *A.* **65**, 253, 257). Wird durch Chlorkalk unter Stickstoffentwicklung zu Äthansulfonsäure bezw. Schwefelsäure, durch Natriumhypochlorit ohne Stickstoffentwicklung unter Bildung von Cyannatrium oxydiert (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). Durch Zink und Salzsäure wird Äthylrhodanid zu Äthylmercaptan und Blausäure reduziert; als weitere Reaktionsprodukte treten auf: H_2S, CH_4, NH_3, Methylamin, Diäthylsulfid (HOFMANN, *B.* **1**, 177). Aus Äthylrhodanid, Jodphosphor und Wasser entstehen in der Wärme Ammoniumjodid, Kohlensäure, Äthylmercaptan, Dithiolkohlensäurediäthylester und ein brauner, krystallinischer jodhaltiger Körper (GLUTZ, *A.* **153**, 311). Beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in eine ätherische Lösung von Äthylrhodanid entsteht ein krystallinisches Produkt (HENRY, *J.* **1867**, 379; **1868**, 652; GLUTZ, *A.* **153**, 312). Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff addiert 1 Mol. Äthylrhodanid 2 Mol. HBr unter Bildung von Äthylthio-ameisensäure-amidbromid $C_2H_5 \cdot S \cdot CBr_2 \cdot NH_2$ (s. S. 140) (HE.). Äthylrhodanid verbindet sich mit trocknem Schwefelwasserstoff zu Dithiourethan (JEANJEAN, *J.* **1866**, 501; CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] **10**, 29). Wird bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° teilweise zersetzt in NH_3, CO_2, H_2S und Diäthylsulfid (wahrscheinlich als Spaltungsprodukte der intermediär entstehenden Cyansäure und des Äthylmercaptans); vollständiger und leichter geht diese Zersetzung in Gegenwart von konz. Salzsäure vor sich (HO., *B.* **1**, 180). Konz. Schwefelsäure wirkt heftig ein und erzeugt CO_2, NH_3 und Dithiokohlensäurediäthylester (bezw. dessen Zersetzungsprodukte Diäthylsulfid und Schwefelwasserstoff); beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bildet sich auch Schwefeldioxyd (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **1**, 166; HO., *B.* **1**, 182). Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entstehen Diäthyldisulfid, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat (BRÜNING, *A.* **104**, 198). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man Diäthyldisulfid, Kaliumcyanid, Kaliumcarbonat und Ammoniak (LÖWIG, *Ann. d. Physik* **67**, 102; CAHOURS, *A.* **61**, 96. 99). Äthylrhodanid setzt sich mit alkoholischem Schwefelkalium zu Diäthylsulfid und Kaliumrhodanid um (L.). Bei der Einw. von verdünntem überschüssigem Ammoniak entstehen Diäthyldisulfid, Harnstoff und Ammoniumformiat (JEANJEAN, *J.* **1862**, 364; *A.* **125**, 250). Bei mehrtägigem Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 100° werden Diäthyldisulfid, Harnstoff, Ammoniumcyanid, -oxalat und -carbonat und schwarze Produkte gebildet (KREMER, *J.* **1858**, 401). Wasserfreies Ammoniak liefert in kleiner Menge ein festes Produkt von der Zusammensetzung $C_3H_8N_2S$ (J.). Beim Einleiten von trocknem Chlor in Äthylrhodanid entstehen HCl, Cyanurchlorid (Syst. No. 3799) und eine bei 134—135° siedende Verbindung $C_2H_3Cl_3S$ (CAHOURS, *A.* **61**, 96, 99; JAMES, *J. pr.* [2] **30**, 316). Äthylrhodanid wird von Natrium glatt in Natriumcyanid und Diäthyldisulfid übergeführt (HOFMANN, *B.* **1**, 184). — Beim Erhitzen mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf 105—108° entstehen Trimethylsulfoniumjodid und andere Körper (DEHN, *A. Spl.* **4**, 106, 107). Äthylrhodanid verbindet sich mit Thioessigsäure bei wochenlangem Stehen (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 290) oder durch kurzes Erhitzen (CHANLAROW, *B.* **15**, 1987; WH., M.). Reagiert mit Kupferacetessigester unter Bildung von Kupfer-α-cyan-acetessigester (Syst. No. 292), Acetessigester, Diäthyldisulfid und Cupromercaptid (KOHLER, *Am.* **22**, 69, 70). Beim Erhitzen mit Triäthylphosphin im geschlossenen Rohr auf 100° wird viel Triäthylphosphinsulfid $(C_2H_5)_3PS$ (Syst. No. 403) neben anderen Produkten gebildet (HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 53).

Verbindung mit Bromwasserstoffsäure $C_2H_5 \cdot SCN + 2HBr$ s. Äthylthio-ameisensäure-amidbromid S. 140.

Thiocyansäure-[β-chlor-äthyl]-ester, Äthylenchlororhodanid, [β-Chlor-äthyl]-rhodanid $C_3H_4NClS = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *Darst.* Durch Kochen von 100 g Äthylenchloro-

bromid mit 66 g Kaliumrhodanid und 250 g 98%igem Alkohol (JAMES, *J. pr.* [2] **20**, 352); man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (J., *J. pr.* [2] **31**, 411). — Unangenehm riechendes Öl. Bleibt bei —20° flüssig; Kp: 202—203°; zersetzt sich bei 210°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Äther (JAMES, *J. pr.* [2] **20**, 353). — Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloräthansulfonsäure $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_3H$ oxydiert (J. *J. pr.* [2] **20**, 353; **31**, 412). Liefert mit wäßr. Natriumsulfitlösung Rhodanäthansulfonsäure. Durch Einw. auf Natracetessigester entsteht Rhodanäthyl-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (KOHLER, *Am.* **22**, 79). Reagiert mit Kupferacetessigester analog dem Äthylrhodanid (S. 176) (K., *Am.* **22**, 77).

Thiocyansäure-propylester, Propylrhodanid $C_4H_7NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Kaliumrhodanid und Propylbromid in Alkohol in der Kälte (SCHMIDT, *Z.* **1870**, 576). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 163°.

Thiocyansäure-[γ-chlor-propyl]-ester, Trimethylenchlororhodanid, [γ-Chlorpropyl]-rhodanid $C_4H_6NClS = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus 3-Chlor-1-brom-propan und Kaliumrhodanid in Alkohol (HENRY, *Bull. Acad. royale Belgique* [3] **32**, 262). — Flüssig. Kp: 222—223°. $D^{19,5}$: 1,226. Unlöslich in Wasser.

Thiocyansäure-isopropylester, Isopropylrhodanid $C_4H_7NS = (CH_3)_2CH\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Isopropyljodid und Kaliumrhodanid in Alkohol (HENRY, *B.* **2**, 496). — Kp: 149—151°; D^{20}: 0,963 (H.). Kp_{754}: 152—153°; D^0: 0,989; D^{15}: 0,974 (GERLICH, *A.* **178**, 83).

Isobutylrhodanid $C_5H_9NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus isobutansulfonsauren Salzen und Kaliumrhodanid (HOFMANN, REIMER, *B.* **3**, 757). — Kp: 174—176°.

tert.-Butyl-rhodanid $C_5H_9NS = (CH_3)_3C\cdot SCN$. *B.* Aus tert.-Butyl-bromid und Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* **24**, 683). — Nicht unzersetzt destillierbares Öl. Gibt mit Thioessigsäure tert.-Butyl-acetyl-dithiocarbamat.

Isoamylrhodanid $C_6H_{11}NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Isoamyljodid und Rhodaniden (SCHLAGDENHAUFFEN, *A. ch.* [3] **56**, 298). Durch Destillation gleicher Volume krystallisierten isoamylschwefelsauren Kaliums und Kaliumrhodanids (HENRY, *J.* **1847/48**, 700). Durch Destillation von 2 Tln. trocknem isoamylschwefelsaurem Calcium mit 1 Tl. trocknem Kaliumrhodanid (MEDLOCK, *A.* **69**, 223). — Hellgelbes Öl. Kp: 197° (M.). $Kp_{739,5}$: 193,5—195,0° (KAHLENBERG, *Ph. Ch.* **46**, 64). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (M.). Lösungsvermögen und Ionisierungsvermögen: K. Dielektrizitätskonstante: K.; EGGERS, *C.* **1904** I, 1390. Elektrisches Leitvermögen: K. — Polymerisiert sich zum geringen Teil beim Erhitzen auf 190° in Gegenwart minimaler Mengen Säure zu Trithiocyanursäuretriisoamylester (HOFMANN, *B.* **18**, 2198). Wird durch mäßig konz. Salpetersäure zu Isoamylsulfonsäure (Syst. No. 325) oxydiert (M.; HE., *J.* **1847/48**, 700; vgl. Ho., *A.* **69**, 227 Anm.). Verhält sich gegen Bromwasserstoff (HE., *J.* **1868**, 652), konz. Schwefelsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **1**, 169), Ammoniak (KREMER, *J. pr.* [1] **73**, 368; *J.* **1858**, 402), Triäthylphosphin (Ho., *A. Spl.* **1**, 53) analog dem Äthylrhodanid (S. 176).

Verbindung mit Bromwasserstoff $C_5H_{11}\cdot SCN + 2HBr$ s. Isoamylthio-ameisensäure-amidbromid $C_5H_{11}\cdot S\cdot CBr_2\cdot NH_2$, S. 140.

Hexylrhodanid (vielleicht Gemisch von Rhodaniden isomerer Hexanole) $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Kaliumrhodanid und Hexylchlorid (aus Petroleumhexan) in Alkohol (CAHOURS, PELOUZE, *J.* **1863**, 526). — Kp: 215—220°. D^{12}: 0,922.

sek.-Hexyl-rhodanid $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen einer konz. alkoholischen Lösung von Kaliumrhodanid mit sek.-Hexyl-jodid aus Mannit (vgl. Bd. I, S. 146) (UPPENKAMP, *B.* **8**, 55). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 209—210,5° (korr.).

prim.-n-Heptyl-rhodanid $C_8H_{15}NS = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Kaliumrhodanid und prim.-n-Heptyl-bromid in Alkohol (BOGERT, *Am. Soc.* **25**, 289). — Farbloses bewegliches Öl von charakteristischem Geruch. Kp: 234—236°; Kp_{28}: 136° (korr.). D^{20}: 0,92. — Wird durch mäßig starke Salpetersäure zu Heptansulfonsäure oxydiert.

sek.-n-Octyl-rhodanid $C_9H_{17}NS = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(\cdot S\cdot CN)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-octan durch eine gesättigte alkoholische Lösung von Kaliumrhodanid (JAHN, *B.* **8**, 805). — Flüssig. Kp: 142°.

Cetylrhodanid $C_{17}H_{33}NS = CH_3\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Cetyljodid und Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 291). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 242—249°; Kp_{13}: 222—227°. Erstarrt beim Abkühlen zu einem weißen Wachs vom Schmelzpunkt 15—15,5°.

Thiocyansäure-allylester, γ-Rhodan-propylen, Allylrhodanid $C_4H_5NS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Bleiallylmercaptid $(C_3H_5\cdot S)_2Pb$ mit einer ätherischen Chlorcyanlösung (BILLETER, *B.* **8**, 464). — *Darst.* Man vermischt die Lösung von 1 Tl.

Ammoniumrhodanid in 2,5—3 Tln. 80—90%igem Alkohol mit Allylbromid, läßt in der Kälte (bei 0°) stehen und fällt mit Wasser (GERLICH, *A.* **178**, 85). — Lauchartig riechendes, stark lichtbrechendes Öl (G.). Kp: 161°; D°: 1,071. D^{15}: 1,056 (G.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (G.). Bei Eiskühlung, Licht- und Luftabschluß gut haltbar (G.). Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, in das isomere Allylsenföl über (B.; G.). — Wird durch Zink und Salzsäure zu Allylmercaptan und Blausäure reduziert (G.). Verbindet sich mit trocknem Bromwasserstoff zu einem krystallinischen, durch Wasser wieder spaltbaren Körper, mit Jodwasserstoff zu einer pechartigen Masse (HENRY, *J.* **1867**, 379). Verbindet sich nicht mit NH_3 (G.). Zerfällt mit Kaliumhydrosulfid in Allylmercaptan und Kaliumrhodanid (B.).

Thiocyansäure-propargylester, Propargylrhodanid $C_4H_3NS = CH:C\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ oder **Propargylsenföl** $C_4H_3NS = CH:C\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus Propargylbromid (Bd. I, S. 248) und Kaliumrhodanid in Alkohol (HENRY, *B.* **6**, 729). — Senfölartig riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich total beim Destillieren.

[β-Mercapto-äthyl]-rhodanid $C_3H_5NS_2 = HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. Cupromercaptid $CuS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Kupferacetessigester auf 2 Mol.-Gew. Äthylendirhodanid in kaltem absolutem Alkohol (KOHLER, *Am.* **22**, 73). — Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Bis-[β-rhodan-äthyl]-disulfid $C_6H_8N_2S_4 = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Kupferacetessigester auf 2 Mol.-Gew. Äthylendirhodanid in kaltem absolutem Alkohol (KOHLER, *Am.* **22**, 73). Aus dem Cuprosalz des [β-Mercapto-äthyl]-rhodanids (s. o.) und Jod (K.). — Farbloses Öl. Erstarrt nicht bei —20°. Zersetzt sich bei der Destillation. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol oder Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Kalilauge Diäthylentetrasulfid $\begin{matrix} CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3008).

Äthylendirhodanid, Äthylenrhodanid $C_4H_4N_2S_2 = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Äthylenchlorid und Kaliumrhodanid in Alkohol (SONNENSCHEIN, *J.* **1855**, 609; BUFF, *A.* **100**, 229). Zur Darstellung ist es vorteilhafter, Äthylenbromid zu benutzen (GLUTZ, *A.* **153**, 313). — Tafeln (aus Alkohol oder Äther) (S.; B.); Nadeln (aus Wasser oder warmer sehr verdünnter Salpetersäure) (B.). F: 90° (S.; B.). Nicht unzersetzt flüchtig (B.). Der Dampf reizt zu Tränen und bewirkt heftiges Niesen (S.; B.). Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem (B.); löslich in Alkohol, Äther (S.) und heißem (100°) Anilin (B.). — Wird von Salpetersäure zu Äthandisulfonsäure oxydiert (B.). Alkoholische Kalilauge erzeugt Diäthylentetrasulfid (Syst. No. 3008) (HAGELBERG, *B.* **23**, 1084). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder mit konz. Salzsäure entsteht halogenwasserstoffsaures Iminomethylen-äthylen-disulfid $\begin{matrix} CH_2\cdot S \\ \vdots \\ CH_2\cdot S \end{matrix}\!\!>\!C:NH + HX$ (Syst. No. 2738) (G., *A.* **153**, 313, 317). Mit Natriumdisulfit entstehen die Natriumsalze zweier Säuren (s. u.) $CH_7O_{10}NS_3$ und $C_4H_{14}O_{12}S_9$ (G.). Triäthylphosphin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid $(C_2H_5)_3PS$ (Syst. No. 403) und Äthylen-bis-triäthylphosphoniumcyanid $[-CH_2\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CN]_2$ (Syst. No. 402) (HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 55).

Säure $CH_7O_{10}NS_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben dem Natriumsalze der Säure $C_4H_{14}O_{12}S_9$ (s. u.) beim Erwärmen von Äthylenrhodanid mit einer sehr konz. Lösung von Natriumdisulfit (GLUTZ, *A.* **153**, 321). — $Na_3CH_4O_{10}NS_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich im trockenen Zustande über 140°. Die wäßr. Lösung zerfällt bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Natriumsulfat. Sie entwickelt beim Behandeln mit Säuren erst bei 100° Schwefeldioxyd. — $Ba_3(CH_4O_{10}NS_3)_2$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Säure $C_4H_{14}O_{12}S_9$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben dem Natriumsalze der Säure $CH_7O_{10}NS_3$ (s. o.) beim Erwärmen von Äthylenrhodanid mit einer sehr konz. Lösung von Natriumdisulfit (GLUTZ, *A.* **153**, 321). — $Na_4C_4H_{10}O_{12}S_9$. Schüppchen. Fängt bei 90° an sich zu zersetzen. Gibt mit Baryt-, Kalk- und Bleilösungen keine Niederschläge; mit Silbernitrat entsteht ein weißer flockiger Niederschlag. Entwickelt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Schwefeldioxyd.

Propylendirhodanid, Propylenrhodanid $C_5H_6N_2S_2 = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Propylenbromid und Kaliumrhodanid in absolutem Alkohol (HAGELBERG, *B.* **23**, 1086). — Braunes, nicht unzersetzt destillierbares Öl (HA.). — Wird durch Zink und Salzsäure zu Propylendimercaptan (Bd. I, S. 475) reduziert (HA.). Beim Kochen mit Zinn und

Salzsäure entsteht das Zinndoppelsalz des salzsauren μ-Imino-methylenpropylendisulfids $\begin{matrix} CH_3\cdot CH-S \\ \cdot \quad\quad \\ CH_2\cdot S \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH + HCl + SnCl_2$ (Syst. No. 2738) (MIOLATI, *A.* **262**, 79).

Trimethylendirhodanid, Trimethylenrhodanid $C_5H_6N_2S_2 = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Trimethylenbromid und Kaliumrhodanid in Alkohol (HAGELBERG, *B.* **23**, 1083). — Blättchen, F: 23° (HA.); Prismen, F: 17,5° (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 263). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther (HA.). Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (HA.). — Gibt mit Zink und Salzsäure Trimethylendimercaptan (Bd. I, S. 476) (HA.); auch Zinn mit Salzsäure führt zu Trimethylendimercaptan (MIOLATI, *A.* **262**, 81). Gibt mit alkoholischer Kalilauge die Verbindung $\overline{S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S}$ bzw. $\begin{matrix} S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S \\ \cdot \quad\quad\quad\quad \cdot \\ S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 3008) (HA.). Reizt zum Niesen (HA.). Erregt auf der Haut heftiges Brennen (HA.).

Allylalkohol-dirhodanid, asymm. Glycerin-dirhodanhydrin $C_5H_6ON_2S_2 = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erhitzt β-Dibromhydrin (Bd. I, S. 357) mit Kaliumrhodanid im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden lang auf 110—115° unter Zusatz von etwas Alkohol (ENGLE, *Am. Soc.* **20**, 672). — Ölige Flüssigkeit, die nicht ganz rein zu erhalten ist. Nicht destillierbar. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht die Verbindung $\begin{matrix} HO\cdot CH_2\cdot CH-S \\ \cdot \quad\quad \\ CH_2\cdot S \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH$ (Syst. No. 2801).

Glycerin-trirhodanhydrin $C_6H_5N_3S_3 = NC\cdot S\cdot CH(CH_2\cdot S\cdot CN)_2$. *B.* Aus Tribromhydrin $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ und Kaliumrhodanid in Alkohol (HENRY, *B.* **2**, 637). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 126°. Löslich in 400 Tln. starkem Alkohol bei 13°; unlöslich in Wasser.

Dithiocyanat des Formaldehydhydrats, Methylendirhodanid, Methylenrhodanid $C_3H_2N_2S_2 = CH_2(\cdot S\cdot CN)_2$. *B.* Aus Methylenjodid und Kaliumrhodanid in nicht zuviel Alkohol (LERMONTOW, *B.* **7**, 1282). — Prismen, Nadeln oder Blättchen, je nach Konzentration (aus Alkohol) (L.). F: 102° (L.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Äther (L.). — Wird durch Salpetersäure (L.) oder Hypochlorite (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838) zu Methandisulfonsäure oxydiert.

Rhodanacetaldehyd $C_3H_3ONS = OHC\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Entsteht (nicht immer) beim Erwärmen von Silberrhodanid mit einer Lösung von Jodacetaldehyd in absolutem Äther (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 194). — Flüssigkeit von widrigem Geruch. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Erstarrt nicht in einer Mischung von Eis und Kochsalz. D^{18}: 1,47. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Acetonylrhodanid, Rhodanaceton $C_4H_5ONS = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *Darst.* Man schüttelt 2 Mol.-Gew. Chloraceton mit 1 Mol.-Gew. krystall. Bariumrhodanid und einigen Glaskugeln unter Kühlung. Nach 15 Stunden schüttelt man mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und destilliert den Äther ab. Den öligen Rückstand versetzt man mit halb soviel Wasser, als Chloraceton angewandt worden ist, und destilliert das Wasser im Vakuum bei 40—50° im Kohlensäurestrom ab. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit 1% Tierkohle in der Kälte, filtriert und extrahiert das Filtrat mit Äther. Die ätherische Lösung wird im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Das so erhaltene Produkt enthält 99,18% Rhodanaceton (TSCHERNIAC, *B.* **25**, 2623; vgl. TSCHERNIAC, HELLON, *B.* **16**, 349). — Geruchlose Flüssigkeit. Siedet, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (T.). D^0: 1,200; D_4^{20}: 1,180 (T.). Löst sich bei 15° in 14,3 Tln. Wasser (T.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther (T.). — Wird von Soda oder Natron in das Oxymethylthiazol $\begin{matrix} C(CH_3)=\!=CH \\ \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ N\!:\!C(OH)\cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 4272) umgewandelt (T.). Mit Ammoniumrhodanid entsteht das rhodanwasserstoffsaure Salz des entsprechenden Aminomethylthiazols (Syst. No. 4272) (T., H.; vgl. ARAPIDES, *A.* **249**, 21 Anm.).

Nachweis und Bestimmung des Rhodanacetons: TSCHERNIAC, *B.* **25**, 2621.

Rhodanacetoxim $C_4H_6ON_2S = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Hydroxylamin in eine abgekühlte wäßr. Lösung von Rhodanaceton (ARAPIDES,

A. **249**, 19). — Gelbe Prismen. F: 135°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol; löslich in Natronlauge (A.). — Erzeugt auf der Haut Wunden (TSCHERNIAC, *B.* **25**, 2617 Anm. 2).

Cyansäure-thiocyansäure-anhydrid, Dicyansulfid, Cyansulfid C_2N_2S = NC·S·CN. *B.* Aus SCl_2 und Quecksilbercyanid (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **39**, 197). Aus Jodcyan und Silberrhodanid oder -sulfid (LINNEMANN, *A.* **120**, 36). — *Darst.* Man übergießt Silberrhodanid mit einer ätherischen Jodcyanlösung, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus (LI.). Man löst 1 Mol.-Gew. Chlorschwefel S_2Cl_2 in der 10-fachen Menge trocknen Schwefelkohlenstoffs, gibt unter Kühlung 2 Mol.-Gew. trocknes Silbercyanid hinzu, filtriert nach vollendeter Reaktion die auf 25—30° erwärmte Lösung vom ausgeschiedenen Silberchlorid schnell ab, kühlt sie auf 0° ab, dekantiert, trocknet die auskrystallisierte Masse schnell mit Fließpapier, bewahrt sie eine Zeitlang in einem dicht verschlossenen Rohr auf und erwärmt sie dann im trocknen Luft- oder Kohlensäurestrom auf 25—30°; hierbei sublimiert das Dicyansulfid, während eine Verbindung $C_2N_2S_3$ (Bd. II, S. 89) zurückbleibt (SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **32**, 187). — Stechend riechende, zu Tränen reizende Tafeln oder Blättchen. Schmilzt bei 60°, zersetzt sich bei längerem Erhitzen (LI.). Sublimiert schon bei 30—40°; verflüchtigt sich langsam aber vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur (LA.; LI.; SCH.). Ziemlich löslich in Äthylbromid, Äthyljodid, Chloroform, Benzol, Benzaldehyd, leicht in Wasser (unter Zersetzung), Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff (SCH.). Löslich ohne Zersetzung in konz. Schwefelsäure (LI.). Die trockne Substanz zersetzt sich nach mehrwöchigem Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr unter Gelbfärbung (SCH.). — Zerfällt mit nascierendem Wasserstoff in Blausäure und Rhodanwasserstoff (LI.). Dieselben Produkte neben Schwefel erhält man durch Einw. von Schwefelwasserstoff oder Kaliumsulfid (LI.). Addiert beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine ätherische Lösung 2 Mol. desselben unter Bildung von $S[C(:NH)\cdot NH_2]_2$ (S. 194) (LI.). In wäßr. Lösung oder durch Berührung der trocknen oder in Schwefelkohlenstoff gelösten Substanz mit der Luftfeuchtigkeit tritt völlige Zersetzung ein; hierbei entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd (?), Blausäure, sehr viel Rhodanwasserstoffsäure, Ammoniumrhodanid, viel Ammoniumsulfat, etwas freier Schwefel und ein gelber Körper (LI.). Wird von konz. Salzsäure sehr leicht zersetzt (LI.). Scheidet aus Jodkalium Jod aus und entwickelt aus Kaliumcyanid-Lösung Blausäure (LI.). Setzt sich mit Kalilauge um in Kaliumcyanat und -rhodanid (LI.; SCH.).

Verbindung $C_2N_2S_3$ aus Silbercyanid und Schwefelchlorür s. Bd. II, S. 89.

Über die **Verbindungen** $SO(CNS)_2$, $P(CNS)_3$, $PO(CNS)_3$, $As(CNS)_3$, $B(CNS)_3$, die vielleicht teilweise oder ganz aus Thionylrhodanid resp. Phosphor-, Phosphoryl-, Arsen-, Bortrirhodaniden bestehen, s. unter Umwandlungsprodukten der Rhodanwasserstoffsäure, S. 171, 172.

Siliciumtetrarhodanid, Siliciumrhodanid $C_4N_4S_4Si$ = $Si(S\cdot CN)_4$. Zur Konstitution vgl. REYNOLDS, *Soc.* **89**, 397. — *B.* Aus trocknem Bleirhodanid und Siliciumchlorid (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 343). — *Darst.* Man kocht 100 g wasserfreies feinverteiltes Bleirhodanid mit 400 ccm Benzol und 17 g Siliciumchlorid und dampft die schnell filtrierte Benzol-Lösung ab (R.). — Prismen. F: 142° (M.), 143,8° (korr.) (R.); Kp: 314,2° (R.). Unlöslich in Äther (M.; R.); wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther (R.); löslich in gut getrocknetem Benzol, 100 ccm einer kalt gesättigten absolut trocknen Benzollösung enthalten 12,5 g Siliciumrhodanid (R.). — Der erhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit violetter Flamme (M.). — Zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Rhodanwasserstoff (M.). Mit absolutem Alkohol entstehen sehr rasch Kieselsäureester und Rhodanwasserstoff (M.). Liefert beim Kochen mit Benzol und Anilin Phenylthioharnstoff und eine Doppelverbindung von Siliciumbisphenylimid mit Anilinrhodanid $Si(:N\cdot C_6H_5)_2 + C_6H_5\cdot NH_2 + HS\cdot CN$ (Syst. No. 1668) (R.). — Färbt Papier, Kork, die Haut usw. rot (M.).

Thiokohlensäurediamid, Thioharnstoff.

Thiocarbamid, Thioharnstoff, Sulfoharnstoff CH_4N_2S = $H_2N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Ammoniumrhodanid geht beim Schmelzen zum Teil in Thioharnstoff über (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 2; *A.* **150**, 226). Lage des Gleichgewichts und Geschwindigkeit dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen: VOLHARD, *B.* **7**, 93; *J. pr.* [2] **9**, 11; WADDELL, *C.* **1899** I, 558; REYNOLDS, WERNER, *Soc.* **83**, 1; PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **93**, 1049; vgl. DUTOIT, GAGNAUX, *C.* **1906** II, 675. Nach REY., WE. (*Soc.* **83**, 4) wird bei 170—182° innerhalb 45 Minuten

das Gleichgewicht erreicht, wobei 25% Thioharnstoff entstanden sind. — Thioharnstoff entsteht neben anderen Produkten durch Reduktion von Xanthanwasserstoff S:C<S·S / NH·C:NH (Syst. No. 4445) mit sauren Reduktionsmitteln, am besten mit Zinn und Salzsäure (GLUTZ, *B.* **3**, 344; *A.* **154**, 40, 42; CHATTAWAY, STEVENS, *Soc.* **71**, 833). Beim Erhitzen von Xanthanwasserstoff mit konz. Schwefelsäure (CH., ST., *Soc.* **71**, 612). — Beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung von Cyanamid (BAUMANN, *B.* **6**, 1375); schneller und vollständiger bei eintägigem Stehen einer konz. wäßr. Cyanamidlösung mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium (BAUMANN, *B.* **8**, 26).

Darst. Man schmilzt (rohes) Ammoniumrhodanid in emaillierten Eisenschalen, bis ein kleinblasiger gelber Schaum auftritt und eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff erfolgt; dann kühlt man durch allmähliches Eingießen von kaltem Wasser ab und behandelt die erstarrte Masse zur Entfernung des überschüssigen Ammoniumrhodanides mit kaltem starkem Alkohol; den rückständigen Thioharnstoff krystallisiert man aus heißem Wasser um (CLAUS, *B.* **6**, 727; *A.* **179**, 113; vgl. VOLHARD, *B.* **7**, 92; *J. pr.* [2] **9**, 10). In fast quantitativer Ausbeute erhält man Thioharnstoff beim Erhitzen von 6 g Schwefelkohlenstoff und 8 g Ammoniumcarbonat im Einschmelzrohr auf 160° (INGHILLERI, *G.* **39** I, 635).

Rhombisch bipyramidale (HINTZE, *Z. Kr.* **9**, 552; MEZ, *Z. Kr.* **35**, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 555), dicke, stark glänzende Krystalle (aus Alkohol). Ist dem Thioharnstoff viel Ammoniumrhodanid beigemengt, so krystallisiert er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 5; *A.* **150**, 229; CLAUS, *A.* **179**, 114 Anm.). Zur Frage des Dimorphismus vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 554. F: 180°; die nach dem raschen Erhitzen und sofortigen Abkühlen eintretende Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 149° (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 141) erklärt sich durch die größtenteils erfolgte Verwandlung in Ammoniumrhodanid (HANTZSCH, *A.* **296**, 93; vgl. FINDLAY, *Soc.* **85**, 407). D: 1,405 (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 258), 1,406 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562), 1,450 (SCH., *B.* **13**, 1071). 1 Tl. löst sich in etwa 11 Tln. kalten Wassers (VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 13). Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 5; *A.* **150**, 229), jedoch fast unlöslich in starkem Alkohol in der Kälte (CLAUS, *A.* **179**, 114). Oberflächenspannung: I. TRAUBE, *B.* **42**, 2186. Molekulare Verbrennungswärme: 341,9 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 81). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 709. — Thioharnstoff reagiert neutral (REYNOLDS). Er verbindet sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen (REY.); die Basizität ist jedoch äußerst gering; die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser fast völlig zersetzt. Hydrolyse des Hydrochlorids und Sulfates als Maß der Affinität des Thioharnstoffs: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 328, 335, 336; WAL., ASTON, *Soc.* **67**, 582; *Ph. Ch.* **17**, 749; WOOD, *Soc.* **83**, 569. Absorptionsgeschwindigkeit für Chlorwasserstoffgas: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 325. Thioharnstoff verbindet sich auch mit gewissen Metalloxyden, Metallsalzen usw. zu additionellen Verbindungen. Das Metall ist in diesen additionellen Verbindungen Bestandteil eines komplexen Ions; vgl. hierzu HANTZSCH, *Z. a. Ch.* **25**, 336. Überläßt man Kupfer, benetzt mit Thioharnstofflösung, der Einw. der Luft, so entsteht im Gemisch mit Schwefelkupfer eine Verbindung von Thioharnstoff mit Cuprocarbonat [farblose Nadeln; die wäßr. Lösung scheidet langsam Schwefelkupfer ab; sie wird von konz. Salzsäure gefällt unter Bildung der Verbindung $3CH_4N_2S + CuCl$ (S. 185)] (RATHKE, *B.* **17**, 303).

Bei mehrstündigem Erhitzen für sich auf 160—170° wird Thioharnstoff größtenteils in Ammoniumrhodanid verwandelt (VOLHARD, *B.* **7**, 93; *J. pr.* [2] **9**, 11). Bei längerem Erhitzen auf 170—180° tritt Spaltung in rhodanwasserstoffsaures Guanidin und thiokohlensaures Ammonium ein (V., *B.* **7**, 96; *J. pr.* [2] **9**, 19). Geschwindigkeit und Gleichgewicht bei der wechselseitigen Umwandlung von Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid durch Schmelzen: WADDELL, *C.* **1899** I, 558; REYNOLDS, WERNER, *Soc.* **83**, 1; PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **93**, 1049. Über die Umwandlung in Ammoniumrhodanid beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Thioharnstoffs vgl.: REYNOLDS, *Soc.* **22**, 5; *A.* **150**, 229; DUTOIT, GAGNAUX, *C.* **1906** II, 675. Verfolgung der Umwandlung in Ammoniumrhodanid in Weinsäuredipropylester-Lösung: PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **93**, 1049. Thioharnstoff zersetzt sich beim Erwärmen der Lösung in Glycerin in Ammoniak, Ammoniumsulfid, Ammoniumcyanid, Ammoniumrhodanid und etwas Persulfocyansäure (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 118). — Thioharnstoff wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen zimtbraun gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1983). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 785. — Durch gemäßigte Einw. von Oxydationsmitteln (nötigenfalls unter Kühlung) geht Thioharnstoff in Salze des Bis-

[aminoiminomethyl]-disulfids $H_2N\cdot C(:NH)\cdot S\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (S. 194) über, so durch Chlor (CLAUS, *A.* **179**, 139), Brom in berechneter Menge (CL., *A.* **179**, 137; MC GOWAN, *Soc.* **51**, 378; *J. pr.* [2] **36**, 216), Jod (MC G., *Soc.* **49**, 195; STORCH, *M.* **11**, 456), Chlorjod (MC G., *Soc.* **49**, 194; *J. pr.* [2] **33**, 191), Kaliumchlorat + Salzsäure (ST., *M.* **11**, 464), Wasserstoffsuperoxyd + Säure (ST., *M.* **11**, 465), salpetrige Säure (ST., *M.* **11**, 464), Kaliumpermanganat + Säure (MALY, *M.* **11**, 281; ST., *M.* **11**, 457). Chlormonoxyd führt Thioharnstoff in Cyanamid über und macht Schwefel frei, der durch weitere Oxydation verschwindet (MULDER, SMIT, *B.* **7**, 1637). Thioharnstoff gibt mit alkalischer Alkalihypochloritlösung Stickstoff und schweflige Säure (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 907). Überschüssiges Brom erzeugt in der wäßr. Lösung des Thioharnstoffs Schwefelsäure und Harnstoff (vermutlich entstanden aus zunächst gebildetem Cyanamid) (MC GOWAN, *Soc.* **51**, 379; *J. pr.* [2] **36**, 216). Ozon, in die wäßr. Lösung von Thioharnstoff eingeleitet, erzeugt Schwefelsäure und Schwefel (WEYL, *Ch. Z.* **25**, 292). Beim Kochen von Thioharnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure entstehen Ammoniak, Schwefel, Schwefelsäure und Kohlendioxyd (HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 499). Mit Kaliumpermanganatlösung (ohne Säurezusatz) entstehen Harnstoff und Schwefelsäure (MALY, *M.* **11**, 278). Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit viel Kaliumpermanganat und Kalilauge im geschlossenen Rohr über 100° entstehen Stickstoff und Schwefelsäure (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 5; *A.* **150**, 230). Oxydation mit Chromsäuregemisch: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **128**, 365. Bleisuperoxyd in Gegenwart von etwas Essigsäure liefert Cyanamid und Schwefel (MULDER, SMIT, *B.* **7**, 1636). — Verhalten von Thioharnstoff gegen Natriumamalgam: BERNTHSEN, *A.* **192**, 55. — Thioharnstoff liefert beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100° im geschlossenen Rohr Ammoniak, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrosulfid und Kaliumrhodanid (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 5; *A.* **150**, 229). Beim Übergießen von Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure entstehen Ammoniumrhodanid, Stickstoff, Stickoxyd und andere Produkte (CLAUS, *B.* **4**, 145; **6**, 726; *A.* **179**, 129). — Dem Thioharnstoff wird leicht Schwefelwasserstoff entzogen. Trägt man reines aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd in eine kalte, nicht gesättigte wäßr. Lösung (VOLHARD, *B.* **7**, 101; *J. pr.* [2] **9**, 25) oder in eine alkoholische Lösung (BAUMANN, *B.* **6**, 1376) ein, so entsteht Cyanamid; weitere Literatur über die Einw. von Quecksilberoxyd auf Thioharnstoff s. bei Cyanamid (S. 75). Ebenso wirkt Bleihydroxyd in Gegenwart von Alkali (WALTHER, *J. pr.* [2] **54**, 511). Ferner reagiert ammoniakalische Silberoxydlösung mit Thioharnstoff rasch unter Bildung von Cyanamid und Silbersulfid (VO.). Digeriert man die Lösung des Thioharnstoffs mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd oder Bleioxyd im Wasserbade und dampft das Filtrat ein, so erhält man Dicyandiamid (HOFMANN, *B.* **2**, 605).

Thioharnstoff vermag sich mit Alkyl- und Arylhalogeniden RHalg direkt zu halogenwasserstoffsauren S-Alkyl-isothioharnstoffen $R\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2 + HHalg$ zu vereinigen (CLAUS, *A.* **179**, 145; BERNTHSEN, KLINGER, *B.* **11**, 493; **12**, 574; RATHKE, *B.* **17**, 308; WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 482). S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrochlorid entsteht auch, wenn man Thioharnstoff-hydrochlorid (S. 184) mit Alkohol kocht (STEVENS, *Soc.* **81**, 80). — Aus Thioharnstoff und Chlordimethyläther entsteht nach v. HEMMELMAYR, *M.* **12**, 89 (vgl. LITTERSCHEID, *A.* **316**, 180) Methylenthioharnstoff $(C_2H_4N_2S)_x$, ein amorphes, fast unlösliches Pulver, das gegen 200° unter Zersetzung schmilzt und von Mineralsäuren in der Wärme in Formaldehyd und Thioharnstoff gespalten wird. Thioharnstoff gibt mit Acetaldehyd bei 100° Äthylidenthioharnstoff (S. 191) (REYNOLDS, *Chem. N.* **24**, 87; *B.* **4**, 800). Beim Erwärmen ziemlich konz. wäßr. Lösungen von Thioharnstoff und Aldehydammoniak entsteht Diäthylidenthioharnstoffammoniak $SC{<}{NH-CH(CH_3) \atop NH-CH(CH_3)}{>}NH$ (?) (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (NENCKI, *B.* **7**, 162; DIXON, *Soc.* **61**, 510). Thioharnstoff verbindet sich beim Erwärmen mit α.β-Dichlor-diäthyläther und Wasser zu Aminothiazol $H_2N\cdot C{<}{S-CH \atop N-CH}$ (Syst. No. 4292), mit Chloraceton zu Aminomethylthiazol $H_2N\cdot C{<}{S-CH \atop N-C\cdot CH_3}$ (TRAUMANN, *A.* **249**, 36, 37). Reaktion des Thioharnstoffs mit Önanthol: SCHIFF, *B.* **11**, 833. Beim Stehen von 1 g Acetylaceton und 1,5 g Thioharnstoff in absolutem Alkohol mit 100 Tropfen konz. Salzsäure entsteht 2-Sulfhydryl-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565); bei Anwendung von je 1 g Acetylaceton und Thioharnstoff in absolutem Alkohol mit 10 Tropfen konz. Salzsäure entsteht das Derivat $[CH_3\cdot C(:N\cdot CS\cdot NH_2)]_2CH_2$ (Syst. No. 216) (EVANS, *J. pr.* [2] **48**, 503, 506). — Durch 4—5-stündiges Erhitzen von Thioharnstoff mit Butyroin in alkoholischer Lösung auf 140—150° entsteht die Verbindung ${C_3H_7\cdot C\cdot NH \atop C_3H_7\cdot C\cdot NH}{>}CS$ (Syst. No. 3564) (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1220). Thioharnstoff reagiert in gleicher Weise mit Benzoin (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 136; vgl. ANSCH., SCHWICKERATH, *A.* **284**, 10). — Thio-

harnstoff gibt bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Acetylthioharnstoff (NENCKI, *B.* **6**, 599), mit Acetylchlorid (am besten in Aceton) S-Acetyl-isothioharnstoff (CLAUS, *B.* **8**, 42; DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 124). Liefert mit Benzoylchlorid bei 120° Benzoylthioharnstoff (Syst. No. 920) (PIKE, *B.* **6**, 755), mit Benzoylchlorid in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur S-Benzoyl-isothioharnstoff (Syst. No. 939) (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 138). Thioharnstoff liefert beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge Chloressigsäure — am besten in wäßr. Lösung auf 80—90° — das Hydrochlorid des Pseudothiohydantoins $HN:C\langle{}^{S-CH_2}_{NH-CO}$ (Syst. No. 4298) (VOLHARD, *A.* **166**, 383; *J. pr.* [2] **9**, 7; MALY, *A.* **168**, 133. 138; ANDREASCH, *M.* **8**, 424; vgl. LIEBERMANN, LANGE, *B.* **12**, 1595; *A.* **207**, 128). Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit der äquivalenten Menge chloressigsaurem Natrium in wäßr. Lösung entsteht Pseudothiohydantoinsäure $HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 220) (MALY, *A.* **189**, 381; LI., LA., *A.* **207**, 128). Pseudothiohydantoin bildet sich auch aus Thioharnstoff und Chloressigsäureäthylester beim Kochen der alkoholischen Lösung (KLASON, *B.* **10**, 1352) sowie beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Dichloressigsäure (DIXON, *Chem. N.* **67**, 238; *Soc.* **63**, 816). Beim Kochen von Thioharnstoff in alkoholischer Lösung mit α-Chlor- oder α-Brompropionsäure (DIXON, *Chem. N.* **67**, 238; *Soc.* **63**, 818) oder mit α-Brom-propionsäure-äthylester (ANDREASCH, *M.* **18**, 91) entsteht C-Methyl-pseudothiohydantoin $HN:C\langle{}^{S-CH\cdot CH_3}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4298). Reaktion von Thioharnstoff mit Äthoxalylchlorid: PEITZSCH, *B.* **7**, 896; vgl. PAWLEWSKI, *B.* **21**, 402; DIXON, *Soc.* **83**, 550. Thioharnstoff gibt bei 2-stündigem Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Natrium-Malonsäurediäthylester auf 80° Thiobarbitursäure $SC\langle{}^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CH_2$ (Syst. No. 3615) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 456; **49**, 38). Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit C.C-Diäthyl-malonsäure-ester und alkoholischem Natriumäthylat (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 350), sowie beim Erhitzen mit Diäthylmalonylchlorid auf 100° (MERCK, D. R. P. 182764; *C.* **1907** I, 1648) entsteht C.C-Diäthylthiobarbitursäure (Syst. No. 3618). Thioharnstoff reagiert mit Cyanessigester und alkoholischem Natriumäthylat unter Bildung von Thiobarbitursäure-monoimid $SC\langle{}^{NH-C(:NH)}_{NH-\!\!-\!\!-CO}\rangle CH_2$ (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, *A.* **331**, 71; BAYER & Co., D. R. P. 156055; *C.* **1905** I, 58). Die analoge Reaktion tritt mit Diäthylcyanessigester ein (CONRAD, *A.* **340**, 325; BAYER & Co., D. R. P. 162219; *C.* **1905** II, 728). Thioharnstoff liefert mit Malonitril + alkoholischem Natriumäthylat Thiobarbitursäure-diimid $SC\langle{}^{NH-C(:NH)}_{NH-C(:NH)}\rangle CH_2$ (W. T.; *A.* **331**, 80; BAYER & Co., D. R. P. 158621; *C.* **1905** I, 841). Aus molekularen Mengen Thioharnstoff in konz. wäßr. Lösung und Brommalonsäurediäthylester entsteht Pseudothiohydantoincarbonsäureäthylester $HN:C\langle{}^{S-CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4330) (CONRAD, SCHMIDT, *A.* **285**, 203). Aus Thioharnstoff und Bernsteinsäureanhydrid bei 140° bildet sich Thiosuccinursäure $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (PIKE, *B.* **6**, 1105). Aus molekularen Mengen Thioharnstoff und Brombernsteinsäure entsteht bei gelindem Erwärmen Pseudothiohydantoinessigsäure $HN:C\langle{}^{S-CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4330) (TAMBACH, *A.* **280**, 235). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung von Thioharnstoff und Dibrombernsteinsäure entstehen glatt Fumarsäure, Cyanamid, Bromwasserstoff und Schwefel (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **25**, 79). Beim Erhitzen molekularer Mengen Thioharnstoff und Fumarsäure oder Maleinsäure auf 105° mit wenig Wasser bildet sich Pseudothiohydantoinessigsäure (ANDREASCH, *M.* **16**, 790); mit ungesättigten Monocarbonsäuren gelingt die Reaktion nicht (ANDREASCH, *M.* **18**, 76). Aus Thioharnstoff und Brommaleinsäure bildet sich in wäßr. Lösung Dehydropseudothiohydantoinessigsäure $HN:C\langle{}^{S-C:CH\cdot CO_2H}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4330) (AND., *M.* **18**, 78). Thioharnstoff reagiert mit Chlorameisensäuremethyl- oder -äthylester in der Kälte unter Bildung von Isothioallophansäureester $H_2N\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CO_2R$, in der Wärme unter Bildung von S-Alkyl-isothioharnstoff $H_2N\cdot C(:NH)\cdot S\cdot R$ (DIXON, *Soc.* **83**, 566; vgl. PAWLEWSKI, *B.* **21**, 402). Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Thiophosgen auf 100—110° oder auch mit Phosphorpentachlorid auf 100° entsteht neben anderen Produkten Thiodicyandiamidin $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Syst. No. 216) (RATHKE, *B.* **11**, 962, 963). Thioharnstoff gibt beim Erwärmen mit wäßr. Glyoxylsäure die Verbindung $SC\langle{}^{N:CH}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3588) (DOEBNER, GLASS, *A.* **317**, 151; vgl. BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 699). Thioharnstoff gibt mit

Brombrenztraubensäureäthylester Sulfuvinursäureäthylester $HN:C<\begin{smallmatrix}S——CH\\ NH\cdot \ddot{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4330) (STEUDE, *A.* **261**, 26). Sulfuvinursäure entsteht auch bei der Einw. von Thioharnstoff auf Dibrombrenztraubensäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **25**, 74), sowie auf Tribrombrenztraubensäure (BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 350; *B.* **27** Ref., 882). Bei der Reaktion zwischen Thioharnstoff und Natriumformylessigester in wäßr. Lösung entsteht Thiouracil $SC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CH\end{smallmatrix}>CH$ (Syst. No. 3588) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **40**, 548). Bei mehrtägiger Einw. von Acetessigester auf Thioharnstoff (der am besten noch Ammoniumrhodanid enthält), gelöst in salzsäurehaltigem Alkohol, entsteht Thiomethyluracil $SC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO——\\ NH\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>CH$ (Syst. No. 3588) (LIST, *A.* **236**, 3; vgl. NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **25**, 72; BEHREND, *A.* **229**, 13 Anm.). Thioharnstoff gibt beim Erwärmen mit γ-Chlor-acetessigester und etwas Alkohol Aminothiazolessigsäureäthylester $\begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot \ddot{C}\cdot N:\dot{C}\cdot NH_2\\ CH—S\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4330) (LESPIEAU, *C. r.* **138**, 422; *Bl.* [3] **33**, 464); das gleiche Produkt entsteht mit γ-Brom-acetessigester (STEUDE, *A.* **261**, 30). Beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge α-Chloracetessigester bildet sich Aminomethylthiazolcarbonsäureäthylester $\begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot \ddot{C}——S\\ CH_3\cdot \dot{C}\cdot N:\dot{C}\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4330) (ZÜRCHER, *A.* **250**, 289). Beim Erwärmen einer wäßr. Thioharnstofflösung mit $\alpha.\alpha$-Dimethyl-γ-cyan-acetessigsäure-methylester entsteht die Verbindung $\begin{smallmatrix}S\cdot CH:C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3\\ H_2N\cdot C=====N\end{smallmatrix}$ (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 138). Beim Stehen molekularer Mengen Thioharnstoff und β-Brom-lävulinsäure mit wenig Wasser entsteht Aminomethylthiazolessigsäure $\begin{smallmatrix}HO_2C\cdot CH_2\cdot \ddot{C}——S\\ CH_3\cdot \dot{C}\cdot N:\dot{C}\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4330) (CONRAD, SCHMIDT, *A.* **285**, 207). Bei längerer Einw. von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff auf 1 Mol.-Gew. $\beta.\delta$-Dibromlävulinsäure entsteht eine Säure $C_7H_{10}O_2N_4S_2$ (Syst. No. 4331) (Co., SCH., *A.* **285**, 210). — Aus Thioharnstoff und Trichlormethansulfochlorid entstehen salzsaures Bis-[aminoiminomethyl]-disulfid (S. **194**) und andere Produkte (MC GOWAN, *Soc.* **49**, 191; **51**, 669; *J. pr.* [2] **33**, 188; **36**, 220). Bei Einw. aromatischer Sulfonsäurechloride auf Thioharnstoff entsteht ebenfalls salzsaures Bis-[aminoiminomethyl]-disulfid und das dem Sulfonsäurechlorid entsprechende Disulfoxyd (REMSEN, TURNER, *Am.* **25**, 190).

Thioharnstoff färbt sich beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid intensiv blau (Bildung von Thiobenzophenon?) (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2483). Die verdünnte wäßr. Lösung des Thioharnstoffs gibt mit etwas Essigsäure und einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung eine erst grüne, dann bleibend intensiv blaue Färbung; die Lösung des Thioharnstoffs färbt sich auf Zusatz von Ferrocyankalium und Soda allmählich rosenrot bis violett, wird dann langsam farblos und nach erneutem Zusatz von Ferrocyankalium blaurot, dann violett und schließlich farblos (SATO, *Bio. Z.* **23**, 45). Thioharnstoff gibt mit Ferrichlorid keine Färbung, nach Zusatz einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol tritt die blutrote Färbung des Ferrirhodanides auf (CLAUS, *A.* **179**, 129). — Bestimmung von Thioharnstoff und substituierten Thioharnstoffen neben Rhodaniden durch Versetzen mit Ammoniak und überschüssigem Silbernitrat, Behandeln des aus Silberrhodanid und Silbersulfid bestehenden Niederschlages mit Cyankaliumlösung und Bestimmung des ungelöst gebliebenen Silbersulfids als Silber: SALKOWSKI, *B.* **26**, 2498. Volumetrische Bestimmung in Gegenwart von Ammoniumrhodanid: REYNOLDS, WERNER, *Soc.* **83**, 7.

Additionelle und salzartige Verbindungen des Thioharnstoffs.

$2CH_4N_2S + C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioharnstoff und Oxalsäurediäthylester in Alkohol oder Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (NENCKI, *B.* **7**, 780). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zerfall in seine Bestandteile bei 150°. — Wird durch kochendes Wasser rasch in die Komponenten zerlegt. Ammoniak fällt Oxamid aus. Reagiert beim Erwärmen mit Aldehydammoniak wie Thioharnstoff (vgl. S. 182).

$CH_4N_2S + HCl$. *B.* Beim Auflösen von Thioharnstoff in überschüssiger, warmer, konz. Salzsäure (STEVENS, *Soc.* **81**, 79). Durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Thioharnstoffs mit Chlorwasserstoff und Fällen mit Äther (HANTZSCH, *A.* **296**, 94). Man

erhält die Verbindung auch, wenn man das Zinnchlorürdoppelsalz (erhalten durch Versetzen einer Lösung von Thioharnstoff mit Salzsäure und Zinnchlorür) mit Schwefelwasserstoff zerlegt (GLUTZ, *A.* **154**, 43). Große Krystalle. Erweicht beim Erhitzen und schmilzt unter 100°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (ST.). Verwittert an der Luft unter Verlust von Chlorwasserstoff (ST.). Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer; Leitfähigkeit: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 335. Beim Hinzufügen von Silbernitrat zur wäßr. Lösung entsteht die Verbindung $2CH_4N_2S + AgCl$ (ST.). — $3CH_4N_2S + HBr + C_2H_5Br$ (?). *B.* Entsteht neben $4CH_4N_2S + NH_4Br$ bei der Einw. von absolutem Alkohol auf $8CH_4N_2S + SiBr_4$ (S. 188) (REYNOLDS, *Soc.* **53**, 857). Krystalle (aus absolutem Alkohol). — $CH_4N_2S + HI$. *B.* Durch Reduktion von Xanthanwasserstoff (Syst. No. **4445**) mit nascenter Jodwasserstoffsäure (GLUTZ, *A.* **154**, 40). Tafelförmige Platten (aus Wasser). — $CH_4N_2S + HNO_3$. *Darst.* Man versetzt eine kaltgesättigte wäßr. Lösung von Thioharnstoff in der Kälte mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,25) (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 6; *A.* **150**, 231). Krystalle. — $CH_4N_2S + CCl_3 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung äquimolekularer Mengen Thioharnstoff und trichlormethansulfinsaurem Ammoniak in absolutem Alkohol mit einem geringen Überschuß von konz. Salzsäure (Mc GOWAN, *Soc.* **51**, 667; *J. pr.* [2] **36**, 219). Prismen (aus kaltem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 139°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther. Die heiße wäßr. Lösung zersetzt sich langsam unter Schwefelabscheidung. Brom erzeugt das Trichlormethansulfobromid (s. S. 19).

$4CH_4N_2S + NH_4Cl$. *B.* Aus den Komponenten in siedendem wäßr. Alkohol (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 385). Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. — $4CH_4N_2S + NH_4Br$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $8CH_4N_2S + SiBr_4$ mit absolutem Alkohol, neben vielen anderen Produkten (REYNOLDS, *Soc.* **53**, 858). Aus den Komponenten in siedendem Alkohol (REY., *Soc.* **59**, 384). Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 173—174° und fängt bei 178—180° an, sich zu zersetzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heißem absolutem Alkohol, sehr wenig in kaltem; fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — $4CH_4N_2S + NH_4I$. *B.* Aus den Komponenten in siedendem Alkohol (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 385). Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Erleidet bei 190° Zersetzung. — $4CH_4N_2S + NH_4NO_3$. *B.* Ein Gemisch von Ammoniumnitrat und Thioharnstoff wird mit absolutem Alkohol ausgekocht (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *Z. a. Ch.* **34**, 74). Nadeln. Leicht löslich in Wasser unter partieller Dissoziation in die Komponenten. — $4CH_4N_2S + NH_4SCN$. *B.* Die innige, trockne Mischung von Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff wird vorsichtig geschmolzen und schnell abgekühlt (REYNOLDS, WERNER, *Soc.* **83**, 6). Schwach gelbliche Nadeln. — $3CH_4N_2S + NH_4SCN$. *B.* Durch Umkrystallisieren von geschmolzenem zum Teil in Ammoniumrhodanid übergegangenem Thioharnstoff aus wenig mehr als dem gleichen Gewicht heißen Wassers (REY., WE., *Soc.* **83**, 6). Atlasglänzende Prismen. Wird beim Auflösen in Wasser in die Komponenten zerlegt. — $CH_4N_2S + NH_4SCN$. *B.* Beim Verdunsten einer wäßr. Lösung gleicher Teile Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff (CARRARA, *G.* **22** I, 344. Seideglänzende Nadeln. F: 144°. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 23,1 Tle. — $CH_4N_2S + 3NH_4SCN$. *B.* Beim Erhitzen von Thioharnstoff auf 160—170° (REY., WE., *Soc.* **83**, 5). Krystalle.

$4CH_4N_2S + KI$. *B.* Durch Kochen der wäßr.-alkoholischen Lösung der Komponenten (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *Z. a. Ch.* **34**, 75). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $6CH_4N_2S + CsCl$. *B.* Analog der Verbindung $4CH_4N_2S + KI$ (RO., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 75). Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

$3CH_4N_2S + CuCl = [Cu(SCN_2H_4)_3]Cl$. *B.* Entsteht beim Digerieren von Cuprochlorid mit wäßr. Thioharnstofflösung (RATHKE, *B.* **17**, 300; ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *Z. a. Ch.* **34**, 63; KOHLSCHÜTTER, *B.* **36**, 1152). Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Kupferblech und etwas Salzsäure, wobei das Kupfer sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung löst (RATHKE, *B.* **17**, 300). Beim Versetzen einer kochenden Lösung von Thioharnstoff mit einer verdünnten Cuprichloridlösung (RATHKE, *B.* **17**, 299). Prismen oder Pyramiden (KO.). Löslich in Wasser (RA.; KO.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure oder lösliche Chloride gefällt (RA; RO., LOE.). Leitfähigkeit: RO., LOE.; RO., STADLER, *Z. a. Ch.* **49**, 4; KO., BRITTLEBANK, *A.* **349**, 236. Die wäßr. Lösung reagiert deutlich alkalisch (RA.); sie zersetzt sich beim Stehen, schneller in der Wärme, unter Abscheidung von Schwefelkupfer (RO., LOE.). Wird von Schwefelwasserstoff sehr schwer zersetzt. Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung geben weißliche Niederschläge, die beim Erwärmen in Schwefelkupfer übergehen (RA.). Die wäßr. Lösung absorbiert kein Kohlenoxyd (RA.). — $3CH_4N_2S + CuBr = [Cu(SCN_2H_4)_3]Br$. *B.* Kalt gesättigte Thioharnstofflösung wird durch Schütteln mit frisch gefälltem Cuprobromid abgesättigt (RO., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 66). Farblose sechsseitige Krystalle, aus warmem Wasser unzersetzt krystallisierbar. Leitfähigkeit: RO., LOE. — $3CH_4N_2S + CuI = [Cu(SCN_2H_4)_3]I$. *B.* Analog dem entsprechenden Bromid (RO., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 67). Wasserklare sechsseitige

Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, in der Hitze zersetzlich, leicht löslich in absolutem Alkohol. Leitfähigkeit: Ro., LOE. — $6CH_4N_2S + Cu_2HPO_4 = [Cu(SCN_2H_4)_3]_2HPO_4$. *B.* Aus Thioharnstofflösung und dem Salz $Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O$ in der Wärme (Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 70). Farblose Nadelbüschel. — $6CH_4N_2S + Cu_2HAsO_4 = [Cu(SCN_2H_4)_3]_2HAsO_4$. *B.* Analog dem Phosphat (Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 70). Farblose Nadeln. — $6CH_4N_2S + Cu_2C_2O_4 = [Cu(SCN_2H_4)_3]_2C_2O_4$. *B.* Aus Thioharnstofflösung und Kupferoxalat (Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 69). Aus der Verbindung $3CH_4N_2S + CuCl$ und Kaliumoxalat (KOHLSCHÜTTER, BRITTLEBANK, *A.* **349**, 239). Gelbliche Tafeln. — $3CH_4N_2S + CuHC_2O_4 + H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_3]HC_2O_4 + H_2O$. *B.* Aus der Verbindung $3CH_4N_2S + CuCl$ und Oxalsäure (Ko., BR., *A.* **349**, 239; vgl. Ko., *B.* **36**, 1153). Blättchen. — $5CH_4N_2S + CuCl + CuI = [Cu(SCN_2H_4)_2]I + [Cu(SCN_2H_4)_3]Cl$. *B.* Aus der Verbindung $3CH_4N_2S + CuCl$ und Kaliumjodid (Ko., BR., *A.* **349**, 255). — $5CH_4N_2S + Cu_2SO_4 + 2H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_3][Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]SO_4 + H_2O$. Zur Konstitution vgl. Ko., *B.* **36**, 1154. *B.* Beim Eintröpfeln von Kupfersulfat in eine kalte Thioharnstofflösung (RATHKE, *B.* **17**, 302; Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 68; vgl. PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 145). Entsteht auch aus dem Salz $3CH_4N_2S + CuCl$ und verdünnter Schwefelsäure (RA.). Aus freiem Cuprotrithiocarbamidhydroxyd, das durch Schütteln einer Lösung des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten wird, und Schwefelsäure (Ro., LOE.). Nadeln oder Blättchen. — $5CH_4N_2S + 2CuNO_3 + H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_3]NO_3 + [Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]NO_3$. *B.* Beim Einengen der wäßr. 4%igen Lösung des Salzes $3CH_4N_2S + CuCl$ mit der berechneten Menge Kaliumnitratlösung (Ko., *B.* **36**, 1154; vgl. Ko., BR., *A.* **349**, 244). Kugelige Aggregate prismatischer Nadeln. F: 86—88° (KOHLSCHÜTTER). — $7CH_4N_2S + CuCl + 2CuClO_4 + 2H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_3]Cl + 2[Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]ClO_4$. *B.* Aus einer Lösung des Salzes $3CH_4N_2S + CuCl$ beim Zusatz von Perchlorsäure nach langem Stehen (Ko., BR., *A.* **349**, 246). Doppeltbrechende Tafeln. Verpufft beim Erhitzen. — $7CH_4N_2S + 3CuNO_3 + 2H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_3]NO_3 + 2[Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]NO_3$. *B.* Man fällt die Lösung von $3CH_4N_2S + CuCl$ mit Salpetersäure, löst die Fällung in 80%igem Alkohol und fällt mit Äther (Ko., *B.* **36**, 1154). Blättchen. F: 96°. — $11CH_4N_2S + 5CuNO_3 + 4H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_3]NO_3 + 4[Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]NO_3$. *B.* Aus einer gesättigten Lösung der Verbindung $5CH_4N_2S + 2CuNO_3 + H_2O$ (s. o.) durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure (Ko., BR., *A.* **349**, 244). Nadeln. — $2CH_4N_2S + CuCl = [Cu(SCN_2H_4)_2]Cl$. *B.* Durch Zusammenbringen der beiden Salze $3CH_4N_2S + CuCl$ (S. 185) und $CH_4N_2S + CuCl + \frac{1}{2}H_2O$ (s. u.) (RATHKE, *B.* **17**, 301; Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 66). Aus einer Lösung von $3CH_4N_2S + CuCl$ beim Zusatz von verdünnter Salzsäure (Ko., *B.* **36**, 1155; Ko., BR., *A.* **349**, 251). Prismatische Nadeln. F: 165° (Ko.; Ko., BR.). Unlöslich in Wasser, kaum oder gar nicht dissoziiert (Ko., BR.). Leitfähigkeit: Ko., BR. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von $CH_4N_2S + CuCl$ und $3CH_4N_2S + CuCl$ (RA.; Ro., LOE.; Ko., BR.). — $2CH_4N_2S + CuHSO_4 + H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]HSO_4$. *B.* Aus der Lösung des entsprechenden Nitrates (s. u.) durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (Ko., BR., *A.* **349**, 246). Federartige Krystalle. — $2CH_4N_2S + CuNO_3 + H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]NO_3$. *B.* Aus der 2%igen Lösung der Verbindung $3CH_4N_2S + CuCl$ durch Kaliumnitrat oder Salpetersäure (Ko., *B.* **36**, 1153). Nadeln. F: 100° (Ko.). Leitfähigkeit: Ro., STADLER, *Z. a. Ch.* **49**, 4; Ko., BR., *A.* **349**, 240. — $2CH_4N_2S + CuCN + H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]CN$. *B.* Cuprocyanid wird in Thioharnstofflösung gelöst (Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 68). Nadeln. — $4CH_4N_2S + Cu_2C_2O_4 + 2H_2O = [Cu(SCN_2H_4)_2(OH_2)]_2C_2O_4$. *B.* Aus der Lösung des entsprechenden Nitrats (s. o.) durch Zusatz von Kaliumoxalat (Ko., BR., *A.* **349**, 246). Sehr zersetzlich. Oxydiert sich an der Luft. — $CH_4N_2S + CuCl + \frac{1}{2}H_2O$. Zur Konstitution vgl.: Ko., *B.* **36**, 1155; Ko., BR., *A.* **349**, 265. *B.* Durch Behandlung einer Thioharnstofflösung mit überschüssigem Cuprochlorid (RATHKE, *B.* **17**, 301; Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 65). Entsteht, neben salzsaurem Bis-[aminoiminomethyl]-disulfid, beim Versetzen einer kalten verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit wenig Cuprichlorid (RA.; Ro., LOE.). Aus der Verbindung $3CH_4N_2S + CuCl$ durch Zusatz von starker Salzsäure (Ko., *B.* **36**, 1155; Ko., BR., *A.* **349**, 262). Aus der Verbindung $2CH_4N_2S + CuCl$ mit Wasser (RA.; Ro., LOE.; Ko., BR.). Nädelchen (aus konz. Salzsäure durch Wasser). Unlöslich in Wasser (RA.). Löslich in konz. Salzsäure sowie in gesättigter Kaliumchloridlösung (Ko.). Die Lösung in konz. Salzsäure absorbiert Kohlenoxyd (Ko., BR.). — $CH_4N_2S + CuBr + 4H_2O$. *B.* Durch Zusatz verdünnter Bromwasserstoffsäure zur wäßr. Lösung der Verbindung $3CH_4N_2S + CuBr$ (Ro., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 67). Nadeln (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure).

$5CH_4N_2S + AgCl$. *B.* Aus den Komponenten beim Eindampfen der wäßr. Lösung im Vakuum (BAYER & Co., D. R. P. 193661; *C.* **1908 I**, 1111). Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $3CH_4N_2S + AgNO_3$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Alkohol (REYNOLDS, *Soc.* **61**, 250). Beim Auflösen des Salzes $CH_4N_2S + AgNO_3$ (S. 187) in wäßr. Thioharnstofflösung (KURNAKOW, *B.* **24**, 3960). Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 141°; zersetzt sich bei 150° unter Abscheidung von Silbersulfid (REY.). — $6CH_4N_2S + Ag_2HPO_4$. *B.* Aus Silberphosphat und Thioharnstoff (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *Z. a. Ch.* **34**, 71).

Weiße Nadeln. — $6\,CH_4N_2S + Ag_2C_2O_4$. *B.* Frisch gefälltes Silberoxalat wird mit wäßr. Thioharnstofflösung zum Sieden erhitzt (CLAUS, *B.* **9**, 227). Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $5CH_4N_2S + Ag_2SO_4 + 2H_2O$. *B.* Aus den Komponenten in Wasser (RO., LOE., *Z. a. Ch.* **34**, 71). Farblose Nadeln. Zersetzlich; läßt sich aus schwach schwefelsaurem Wasser umkrystallisieren. — $2\,CH_4N_2S + AgCl$. *B.* Aus Silberchlorid beim Erwärmen mit Thioharnstoff, gelöst in salzsäurehaltigem Wasser oder in Alkohol (VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 14; REYNOLDS, *Soc.* **61**, 252). Aus Thioharnstofflösung, Silbernitrat und überschüssiger Salzsäure (BAUMANN, *B.* **8**, 28; KURNAKOW, *B.* **24**, 3960). Nadeln. F: 175° (BAU.), 170—171° (REY.); zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes (BAU.; REY.) unter Bildung von Silbersulfid. Löslich in Wasser (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *C.* **1909** I, 408). Ziemlich leicht löslich in heißer Salzsäure (BAU.). Wird von Alkali leicht zerlegt (LU., SEY.). Beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak wird alles Silber als Sulfid abgespalten (BAU.). — $2\,CH_4N_2S + AgBr$. *B.* Aus den Komponenten beim Erwärmen in Alkohol (REY., *Soc.* **53**, 861; **61**, 251). Nadeln. F: 120—121°; zersetzt sich bei 180°. Wird durch Wasser zersetzt. — $2\,CH_4N_2S + AgCN$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Thioharnstoff und 1 Mol.-Gew. Silbercyanid beim Erwärmen der alkoholischen Lösung (REY., *Soc.* **61**, 253). Schmilzt bei 126° unter Zersetzung. — $AgCH_3N_2S$. *B.* Aus der Verbindung $3\,C_2H_6N_4ClS_2Au + 2CH_4N_2S$ (s. u.) und Silbernitrat in wäßr. Lösung (MOIR, *Soc.* **89**, 1349). Farblose Nadeln. — $CH_4N_2S + AgI$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $2CH_4N_2S + AgCl$ (s. o.) mit Äthyljodid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkohol (RATHKE, *B.* **17**, 308). Aus den Komponenten in siedendem Alkohol (REY., *Soc.* **61**, 253). Farblose Krystalle. Wird beim Behandeln mit Wasser (RA.) oder Alkohol (REY.) zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr die Verbindung $CH_4N_2S + C_2H_5I + AgI$ [gummöse Masse, die zuweilen krystallinisch erstarrt und die sich unzersetzt in Alkohol löst, von Wasser aber in Silberjodid und jodwasserstoffsauren S-Äthyl-isothioharnstoff zerlegt wird] (RA.). — $CH_4N_2S + AgNO_3$. *B.* Aus Thioharnstoff und überschüssigem Silbernitrat in Wasser (KURNAKOW, *B.* **24**, 3959; vgl. REY., *Soc.* **22**, 10; *A.* **150**, 235; *Soc.* **61**, 250). Nadeln. Wird von Wasser zersetzt (REY.). — $CH_4N_2S + AgCN$. *B.* Aus frisch gefälltem Silbercyanid beim Erwärmen mit wäßr. Thioharnstofflösung (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *Z. a. Ch.* **34**, 71). Weiße Schuppen. Beim Umkrystallisieren wird Silbersulfid ausgeschieden.

$(C_2H_6N_4S_2Au)_2SO_4 + 2\,CH_4N_2S$. (Konstitution vielleicht: $[HN:C(NH_2)\cdot S(Au)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2]_2SO_4 + 2CH_4N_2S$.) *B.* Feinverteiltes Gold wird in einer schwefelsauren konz. Thioharnstofflösung bei 50° unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen (MOIR, *Soc.* **89**, 1346). Opake, weiße, anscheinend krystallwasserhaltige Rosetten. Schmilzt wasserfrei bei 161°. — $3\,C_2H_6N_4ClS_2Au + 2\,CH_4N_2S$. (Konstitution vielleicht $3[HN:C(NH_2)\cdot S(Au)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2]Cl + 2CH_4N_2S$.) *B.* Bildet sich analog dem Sulfat, sowie aus einer konz. Thioharnstofflösung bei Zusatz von Kaliumgoldchlorid bei 50° (MOIR, *Soc.* **89**, 1347). Sechsseitige farblose Platten. F: 190°. Zersetzt sich bei 210°. Reagiert gegen Lackmus alkalisch. Gibt beim Kochen mit Salzsäure die Verbindung $2CH_4N_2S + AuCl$. — $2\,CH_4N_2S + AuCl$. *B.* Aus Aurichlorid und überschüssigem Thioharnstoff in wäßr. Lösung (REY., *Soc.* **22**, 6; *A.* **150**, 232; RATHKE, *B.* **17**, 306). Aus der Verbindung $3\,C_2H_6N_4S_2ClAu + 2CH_4N_2S$ und starker Salzsäure (MOIR, *Soc.* **89**, 1346). Farblose Krystalle (aus Wasser). Die Lösung reagiert alkalisch (RA.).

$5\,CH_4N_2S + CaCl_2 + 6\,H_2O$. *B.* Aus einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. $CaCl_2 + 6\,H_2O$ und 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff (ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 26). Nadeln. Wird durch Wasser in die Komponenten gespalten.

$4\,CH_4N_2S + Zn(NO_3)_2$. *B.* Aus der wäßrigen Lösung der Komponenten (ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 20). Weiße Blättchen. — $3\,CH_4N_2S + ZnSO_4$. Weiße Tafeln (ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 20). — $2\,CH_4N_2S + ZnCl_2$. *B.* Aus Thioharnstoff und Zinkchlorid in wäßr. Lösung (MALY, *B.* **9**, 172). Prismen. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser. Wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — $2\,CH_4N_2S + Zn(SCN)_2$. *B.* Aus der wäßr. Lösung der Komponenten (RO., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 20). Feine Nadeln.

$3\,CH_4N_2S + CdSO_4$. *B.* Aus der warmen wäßr. Lösung der Komponenten (RO., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 19). Weiße Prismen. — $2\,CH_4N_2S + CdCl_2$. *B.* Aus der warmen wäßr. Lösung der Komponenten (RO., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 19). Weiße Nadeln. — $2\,CH_4N_2S + CdSO_4$. *B.* Aus den Komponenten (MALY, *B.* **9**, 173). Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2\,CH_4N_2S + Cd(SCN)_2$. *B.* Aus der warmen wäßr. Lösung der Komponenten (RO., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 19). Gelblichweiße Nadeln.

$4\,CH_4N_2S + HgCl_2$. *B.* Aus den Komponenten in wäßr. Lösung (CLAUS, *B.* **9**, 226). Man löst die Verbindung $2CH_4N_2S + HgCl_2$ (S. 188) in wäßr. Thioharnstofflösung auf (RO.,

Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 14). Prismatische Krystalle. Sintert bei 140°; zersetzt sich bei 182°; leicht löslich in Wasser (Ro., Mey.). Leitfähigkeit: Ro., Mey. — $3CH_4N_2S + HgSO_4$. *B.* Aus der Verbindung $4CH_4N_2S + HgCl_2$ und Alkalisulfat (Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 16). Quadratische Tafeln. — $2CH_4N_2S + HgCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff und 1 Mol.-Gew. $HgCl_2$ in wäßr. Lösung (Maly, *B.* **9**, 173; Claus, *B.* **9**, 226; Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 14). Niederschlag. F: 250° (Zers.) (Ro., Mey.). Sehr wenig löslich in Wasser (Maly; Ro., Mey.); unlöslich in Alkohol (Maly). — $2CH_4N_2S + HgI_2$. *B.* Man trägt in eine siedende Lösung von 4 Mol.-Gew. Thioharnstoff 1 Mol.-Gew. Quecksilberjodid ein (Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 14). Farblose Krystalle (aus Alkohol). — $2CH_4N_2S + Hg(CN)_2$. *B.* Man löst 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff in einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Mercuricyanid (Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 15; vgl. Kohlschütter, Brittlebank, *A.* **349**, 266 Anm.). Farblose Nadeln. F: 181° (Zers.). Ziemlich schwer löslich. — $2CH_4N_2S + Hg(SCN)_2$. *B.* Man trägt in eine siedende Lösung von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff 1 Mol.-Gew. Mercurirhodanid allmählich ein (Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 15). Weiße Nadeln (aus absolutem Alkohol). — $CH_4N_2S + HgCl_2 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Man erhitzt molekulare Mengen von Mercurichlorid und Thioharnstoff, in Wasser gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbad (Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 14). Nadeln. F: 234° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. Wird von siedendem Wasser zersetzt unter Abscheidung von Quecksilbersulfid. — $CH_4N_2S + HgI_2$. *B.* Man trägt in eine siedende Lösung von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff 1 Mol.-Gew. Mercurijodid ein (Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 15; vgl. Maly, *B.* **9**, 173). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (Ro., Mey.). Unlöslich in Wasser (Maly; Ro., Mey.). Wird in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt (Maly). — $CH_4N_2S + Hg(CN)_2$. Konstitution wahrscheinlich: $[Hg(SCN_2H_4)_2][(CN)_4Hg]$ (Kohlschütter, Brittlebank, *A.* **349**, 266 Anm.). *B.* Man versetzt in der Kälte die Lösung von 1 Mol.-Gew. Quecksilbercyanid mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff; es scheidet sich zunächst das Salz $2CH_4N_2S + Hg(CN)_2$ aus, das sich mit dem überschüssigen Quecksilbercyanid allmählich umsetzt (Ko., Br.; vgl. Nencki, *B.* **6**, 598). Körniger Niederschlag. 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung enthält 9,88 g Salz; unlöslich in konz. Kaliumchloridlösung (Ko., Br.). Leitfähigkeit: Ko., Br. — $CH_4N_2S + Hg(CN)_2$. Konstitution wahrscheinlich: $[Hg(SCN_2H_4)(CN)][(CN)_3Hg(SCN_2H_4)]$ (Ko., Br., *A.* **349**, 266 Anm.). *B.* Aus dem zuletzt beschriebenen Salz bei Einw. von Wasser, am besten in der Wärme (Ko., Br.; vgl. Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 15). Entsteht auf gleiche Weise wie das zuletzt beschriebene Salz, wenn die Quecksilbercyanidlösung die äquivalente Menge Kaliumchlorid enthält (Ko., Br.). Blättchen. 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung enthält 7,02 g Salz; leicht löslich in konz. Kaliumchloridlösung (Ko., Br.). Leitfähigkeit: Ko., Br. — $2CH_4N_2S + 3HgO + 3H_2O$. *B.* Durch Fällen einer etwas verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit fast neutralem Mercurinitrat (Reynolds, *Soc.* **22**, 12; *A.* **150**, 238). Krystallinisch. Verliert Thioharnstoff beim Waschen mit Wasser.

$4CH_4N_2S + TlCl$. *B.* Thioharnstofflösung wird in der Wärme mit Thallochlorid gesättigt (Rosenheim, Loewenstamm, *Z. a. Ch.* **34**, 72). Verfilzte Nadeln. Wird durch heißes Wasser teilweise zersetzt. — $4CH_4N_2S + TlBr$. *B.* Analog dem Chlorid (Ro., Loe., *Z. a. Ch.* **34**, 72). Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $4CH_4N_2S + TlNO_3$. Nadeln. Färbt sich beim Trocknen gelb (Ro., Loe., *Z. a. Ch.* **34**, 73). — $8CH_4N_2S + Tl_2CO_3$. Nadeln. Sehr zersetzlich (Ro., Loe., *Z. a. Ch.* **34**, 73). — $7CH_4N_2S + Tl_2SO_4 + 2H_2O$. Weiße Nadeln (Ro., Loe., *Z. a. Ch.* **34**, 73).

$8CH_4N_2S + SiBr_4$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g Thioharnstoff in ein Gemisch aus 28 ccm $SiBr_4$ und 250 ccm Benzol; man läßt über Nacht stehen, erhitzt dann drei Stunden lang auf dem Wasserbade und kocht den abfiltrierten Niederschlag mit Benzol aus (Reynolds, *Soc.* **51**, 203). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 100°; unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (R., *Soc.* **51**, 204). — Stößt an feuchter Luft Bromwasserstoff aus (R., *Soc.* **51**, 204). Zersetzt sich beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Bildung von Kieselsäure, Äthylrhodanid, Äthylbromid und der Verbindungen $4CH_4N_2S + NH_4Br$ und $3CH_4N_2S + HBr + C_2H_5Br$ (?) (R., *Soc.* **53**, 857).

$2CH_4N_2S + SnCl_2$. *B.* Durch Vermischen konz. Lösungen der Komponenten (Maly, *B.* **9**, 173).

$11CH_4N_2S + 2Pb(NO_3)_2$. *B.* Aus einer warmen wäßrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff und 1 Mol.-Gew. Bleinitrat (Rosenheim, V. J. Meyer, *Z. a. Ch.* **49**, 18). Weiße beständige Nadeln (aus Wasser oder verdünnter Salpetersäure). — $4CH_4N_2S + Pb(SCN)_2$. *B.* Beim Sättigen einer siedenden wäßr. Thioharnstofflösung mit Bleirhodanid (Claus, *A.* **179**, 134; Ro., Mey., *Z. a. Ch.* **49**, 17). Nadeln. Wird durch heißes Wasser zersetzt (Ro., Mey.). — $2CH_4N_2S + PbCl_2$. *B.* In eine kochende wäßr. Thioharnstofflösung

trägt man frisch gefälltes Bleichlorid ein (CLAUS, *A.* **179**, 132; Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 17). Irisierende Nadeln. — $2\,CH_4N_2S + PbBr_2$. *B.* Analog dem entsprechenden Chlorid. Gelblichweiße Nadeln (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 17). — $2\,CH_4N_2S + PbI_2$. Tiefgelbe Nadeln (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 17). — $2\,CH_4N_2S + Pb(NO_3)_2$. *B.* Aus einer wäßr. warmen Lösung von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff und Bleinitrat nach Abscheidung des Salzes $11\,CH_4N_2S + 2\,Pb(NO_3)_2$ (S. 188) aus der Mutterlauge (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 18). Prismen.

$5\,CH_4N_2S + Bi(NO_3)_2OH$. *B.* Aus Thioharnstoff, Wismutnitrat und Wasser bei 80° (K. A. HOFMANN, GONDER, *B.* **37**, 243). Rote Krystalle. — $3\,CH_4N_2S + (NO_3)_2Bi\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt krystallisiertes Wismutnitrat und Alkohol auf 70° und fügt unter Umrühren so lange Thioharnstoff hinzu, bis eine klare Lösung entsteht (Ho., Go., *B.* **37**, 243). Rote Prismen. Löslich in warmem Wasser; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $3\,CH_4N_2S + BiCl_3$. *B.* Aus den Komponenten in Wasser (Ho., Go., *B.* **37**, 244). Rotschillernde Kryställchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in verdünnter Salzsäure. — $3\,CH_4N_2S + Bi(OH)(NO_3)_2$. *B.* Aus Thioharnstoff und überschüssigem krystallisiertem Wismutnitrat in Alkohol (Ho., Go., *B.* **37**, 242). Citronengelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. — $2\,CH_4N_2S + BiCl_3$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (Ho., Go., *B.* **37**, 244). Rosetten. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in verdünnter Salzsäure.

$3\,CH_4N_2S + CrCl_3$. *B.* Durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von 2,5 g grünem Chromchloridhydrat und 2,8 g Thioharnstoff (PFEIFFER, *B.* **36**, 1928). Braunschwarze Krystalle. Unlöslich in den üblichen organischen Solvenzien. Zersetzt sich bei 120°, sowie bei der Einw. von Wasser.

$4\,CH_4N_2S + MnCl_2$. *B.* Beim Eintragen von Manganochlorid in siedende alkoholische Thioharnstofflösung (ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 25). Farblose Blättchen. — $2\,CH_4N_2S + Mn(SCN)_2$. *B.* Aus einer alkoholischen Lösung von Manganorhodanid und Thioharnstoff (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 25). Gelblichweiße Nadeln.

$4\,CH_4N_2S + FeCl_2$. *B.* Beim Eintragen von Ferrochlorid in kochende alkoholische Thioharnstofflösung (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 25). Grüne Krystalle. — $3\,CH_4N_2S + Fe(SCN)_2$. *B.* Aus alkoholischer Lösung von Natriumeisenhexarhodanid beim Kochen unter Zusatz von Thioharnstoff (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 25). Hellgrüne Nadeln. — $NaCH_3N_2S + Fe(CN)_3 + 2\,NaCN + NO = [Fe^{III}(CN)(NO)S\cdot C(:NH)\cdot NH_2]Na_3$. *B.* Aus Nitroprussidnatrium $[Fe(CN)_5(NO)]Na_2$ und Thioharnstoff in alkalischer Lösung (K. A. HOFMANN, *A.* **312**, 28). Carmoisinrotes Pulver. In Wasser mit intensiv roter Farbe löslich. $CuSO_4$ fällt rot; $FeCl_3$ gibt eine grüne Lösung. Durch folgeweise Einw. von Bromwasser, Ammoniak und Schwefelammonium wird Nitroprussidnatrium zurückgebildet.

$4\,CH_4N_2S + Co(NO_3)_2$. *B.* Aus den Komponenten bei langsamer Verdunstung der wäßrigen Lösung (ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 21). Blaugrüne Krystalle. — $7\,CH_4N_2S + 2\,CoCl_2$. *B.* Analog der vorigen Verbindung (ROSENHEIM, V. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **49**, 21). Blauschwarze Krystalle. — $2\,CH_4N_2S + Co(SCN)_2$. *B.* Aus Kobaltoammoniumrhodanid oder Kobaltorhodanid und Thioharnstoff in wäßr. Lösung (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 22). Seideglänzende braune Nadeln. Löslich in Wasser mit kobaltroter, in absolutem Alkohol mit tiefblauer Farbe. — $3\,CH_4N_2S + 2\,CoSO_4$. *B.* Man trägt in siedende alkoholische Thioharnstofflösung feingepulvertes Kobaltsulfat ein (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 22). Tiefblaues Krystallpulver. Löslich in Wasser mit roter Farbe.

$5\,CH_4N_2S + Ni(NO_3)_2$. *B.* Aus den Komponenten in wäßr. Lösung (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 23). Grüngelbe Prismen. — $7\,CH_4N_2S + 2\,NiCl_2$. *B.* Aus den Komponenten in wäßr. Lösung (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 22). Gelbbraune Krystalle. Wird durch Wasser gespalten. — $2\,CH_4N_2S + Ni(SCN)_2$. *B.* Aus Nickelammoniumrhodanid und Thioharnstoff in amylalkoholischer Lösung (Ro., MEY., *Z. a. Ch.* **49**, 23). Grüngelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt.

$4\,CH_4N_2S + PdCl_2$. *B.* Durch Vermischen der konz. Lösungen von Kaliumpalladochlorid K_2PdCl_4 und überschüssigem Thioharnstoff (KURNAKOW, Ж. **25**, 578; *J. pr.* [2] **50**, 496). Hellrote, rhombisch-bipyramidale (MÜLLER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 556) Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser. Die wäßr. Lösung zersetzt sich leicht beim Erhitzen. — $4\,CH_4N_2S + PdSO_4$. *B.* Aus der Lösung des entsprechenden Chlorids (s. o.) und Schwefelsäure oder Sulfaten (KU., Ж. **25**, 580; *J. pr.* [2] **50**, 497). Hellgelbe vierseitige Täfelchen. Unlöslich in Wasser, löst sich in konz. Schwefelsäure.

$4CH_4N_2S + PtCl_2$. *B.* Man gibt Platinchloridlösung zu einer siedenden Lösung von Thioharnstoff in verdünnter Salzsäure, filtriert und fügt konz. Salzsäure hinzu (SELL, EASTERFIELD, *Chem. N.* **68**, 223; *J.* **1893**, 975). Man versetzt eine heiße gesättigte Lösung von Thioharnstoff mit einer konz. heißen Lösung der berechneten Menge Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4 (KURNAKOW, Ж. **25**, 568; *J. pr.* [2] **50**, 485). Gelbe sechsseitige Prismen (aus Wasser) (KU.). Schmilzt und zersetzt sich oberhalb 100° (KU.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (KU.). Die wäßr. Lösung ist beständig gegen Schwefelwasserstoff (KU.). Sehr unbeständig gegen Brom, Jod oder Salpetersäure (KU.). — $4CH_4N_2S + PtBr_2$. *B.* Aus der Verbindung $4CH_4N_2S + PtCl_2$ und Natriumbromid (KU., Ж. **25**, 571; *J. pr.* [2] **50**, 488). Gelbes Krystallpulver (aus bromnatriumhaltigem Wasser). — $4CH_4N_2S + PtSO_4$. *B.* Aus der Verbindung $4CH_4N_2S + PtCl_2$ beim Fällen mit verdünnter Schwefelsäure (SELL, EASTERFIELD, *Chem. N.* **68**, 223; *J.* **1893**, 975; KU., Ж. **25**, 572; *J. pr.* [2] **50**, 489) oder Alkalisulfaten (KU.). Schwefelgelbe vierseitige Täfelchen (aus konz. Schwefelsäure). Sehr wenig löslich in Wasser (KU.). — $4CH_4N_2S + Pt(NO_3)_2$. *B.* Aus dem analogen Sulfat und Bariumnitrat beim vorsichtigen Erwärmen der wäßr. Lösung (KU., Ж. **25**, 573; *J. pr.* [2] **50**, 489). Gelbe, monoklin-prismatische (MÜLLER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 556) Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $4CH_4N_2S + Pt(SCN)_2$. *B.* Man gibt zur Lösung von Kaliumplatorhodanid $K_2Pt(SCN)_4$ Thioharnstoff und dampft ein (KU., Ж. **25**, 571; *J. pr.* [2] **50**, 488). Braungelbe Täfelchen. Leicht löslich in Wasser. — Thiocarbamid-platopikrat $4CH_4N_2S + Pt(C_6H_2O_7N_3)_2$ s. Syst. No. 523. — $2CH_4N_2S + PtCl_2$. *B.* Aus kalt gesättigten Lösungen von Thioharnstoff und überschüssigem Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4 (KU., Ж. **25**, 577; *J. pr.* [2] **50**, 494). Fleischrote blättrige Krystalle. Unlöslich in Wasser. Wird von Wasser, zumal in der Wärme, zersetzt. — $2CH_4N_2S + PtCl_2 + 2NH_3$. *B.* Aus der Verbindung trans-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ und warmer Thioharnstofflösung (KU., Ж. **25**, 584; *J. pr.* [2] **50**, 501). Farblose Prismen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

$4CH_4N_2S + PtCl_4 + PtCl_2 = [Pt(SCN_2H_4)_4][PtCl_6]$. Konstitution: KURNAKOW, Ж. **25**, 574, 576; *J. pr.* [2] **50**, 491, 494. *B.* Man gibt eine (von überschüssiger Säure freie) Lösung von Platinchlorid zu einer schwach überschüssigen Thioharnstofflösung (REYNOLDS, *Soc.* **22**, 8; *A.* **150**, 233; PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 142). Aus der Verbindung $4CH_4N_2S + PtCl_2$ und Platinchlorid (KU., Ж. **25**, 574; *J. pr.* [2] **50**, 491). Dunkelrote, mikroskopische, federartige Krystalle. In feuchtem Zustand sehr zersetzlich (REY.; KU.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (PR.-S.; KU.).

Umwandlungsprodukte aus Thioharnstoff, deren Konstitution nicht feststeht.

Verbindung $C_2H_3O_2N_2Cl_3S$. *B.* Entsteht, neben salzsaurem Bis-[aminoiminomethyl]-disulfid, beim Eintröpfeln von Trichlormethansulfochlorid in eine abgekühlte alkoholische Lösung von Thioharnstoff (MC GOWAN, *Soc.* **49**, 191; **51**, 669; *J. pr.* [2] **33**, 188; **36**, 220). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (MC G., *Soc.* **51**, 672). — Kalilauge scheidet keinen Schwefel aus; Brom erzeugt Trichlormethansulfobromid (MC G., *Soc.* **51**, 672).

Verbindung $C_7H_{12}N_4S_2 = CH_2<^{C(CH_3):N\cdot CS\cdot NH_2}_{C(CH_3):N\cdot CS\cdot NH_2}$ (vgl. EVANS, *J. pr.* [2] **48**, 492, 506) oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C = CH - C(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2 \\ HN - CS - NH \end{matrix}$ (vgl. DE HAAN, *R.* **27**, 173). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-tägigem Stehen einer mit 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzten Lösung von 1 g Acetylaceton und 1 g Thioharnstoff in absolutem Alkohol (EVANS, *J. pr.* [2] **48**, 506). — $C_7H_{12}N_4S_2 + HCl$. Gelbe Schuppen. F: 219° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (E.).

Verbindung $C_{11}H_{23}N_3S = CS<^{NH-CH(C_4H_9)}_{NH-CH(C_4H_9)}>NH$ (?). *B.* Beim Aufkochen der alkoholischen Lösungen von Thioharnstoff und Isovaleraldehydammoniak (DIXON, *Soc.* **61**, 513). — Große wasserhelle Tafeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther; unlöslich in kaltem Wasser. Wird von heißem Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{23}N_3S + AgNO_3$. Niederschlag. F: 152—153° (Zers.). Beim Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung. — Pikrat $C_{11}H_{23}N_3S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe unbeständige Nadeln.

N-Substituierte Thioharnstoffe.

N-Alkyl-thioharnstoffe sind bei den entsprechenden Alkylaminen als Thiokohlensäurederivate angeordnet, z. B. $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bei $CH_3\cdot NH_2$.

Äthoxymethyl-thioharnstoff $C_4H_{10}ON_2S = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthoxymethylsenföl $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot N:CS$ und konz. wäßr. Ammoniak (JOHNSON, GUEST,

Am. **41**, 342). — Platten (aus Benzol). F: 92—93°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

Äthylidenthioharnstoff $C_3H_6N_2S = CH_3 \cdot CH:N \cdot CS \cdot NH_2$ oder $SC<\substack{NH\\NH}>CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Thioharnstoff bei 100° (REYNOLDS, *Chem. N.* **24**, 87; *Z.* **1871**, 325; *B.* **4**, 800). — Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetaldehyd, Thioharnstoff und etwas Ammoniumrhodanid.

Essigsäurethioureid, Acetylthioharnstoff $C_3H_6ON_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, *B.* **6**, 599). Entsteht neben Thioharnstoff aus Cyanamid beim Vermischen mit Thiacetsäure und absolutem Alkohol (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 140, 147). Beim Leiten von Ammoniak durch eine siedende Lösung von Acetylthiocarbimid in Benzol (MIQUEL, *Bl.* [2] **25**, 104; DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 341). Aus S-Acetyl-isothioharnstoff-hydrochlorid beim Erhitzen bis zum Schmelzen (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 127). — Prismen (aus heißem Wasser.). F: 165° (NENCKI, LEPPERT, *B.* **6**, 905; PR.-S.), 166° (D., H.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger in kaltem und in Äther (N.). — Die wäßr. Lösung gibt beim Erwärmen mit Quecksilbercyanid Blausäure, Quecksilbersulfid und Acetylharnstoff (N., L.). — $C_3H_6ON_2S + PtCl_4 + 2HCl$. Krystallinisch, in Wasser schwer löslich (N.). — $2C_3H_6ON_2S + CuSO_4$ (PR.-S.).

Isovalerylthioharnstoff $C_6H_{12}ON_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus rohem Isovalerylthiocarbimid (S. 174) und alkoholischem Ammoniak (DIXON, *Soc.* **67**, 1045). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). F: 158—159°.

Bernsteinsäure-monothioureid, Thiosuccinursäure $C_5H_8O_3N_2S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (PIKE, *B.* **6**, 1105). — Krystallschüppchen (aus Wasser oder Eisessig). F: 210,5—211° (P.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in Wasser, Eisessig und konz. Schwefelsäure (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,333 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 375). — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien zunächst in Thioharnstoff und Bernsteinsäure (P.).

[Diäthylcyanacetyl]-thioharnstoff $C_8H_{13}ON_3 = (C_2H_5)_2C(CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Thioharnstoff, Diäthylcyanessigester und Natriumäthylat (E. MERCK, D. R. P. 156383; *C.* **1905** I, 54). — F: 261° (Zers.).

N-Carbomethoxy-thioharnstoff, Thioallophansäuremethylester $C_3H_6O_2N_2S = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (S. 174), gelöst in Benzol + Toluol, durch Ammoniak (DORAN, *Soc.* **79**, 910). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 166° unter Zersetzung und Entwicklung von Methylmercaptan. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Benzol; unlöslich in Wasser.

N-Carbäthoxy-thioharnstoff, Thioallophansäureäthylester $C_4H_8O_2N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid (S. 174) und alkoholischem Ammoniak (DORAN, *Soc.* **69**, 331; vgl. DIXON, *Soc.* **83**, 550). Entsteht vielleicht bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf Äthoxalylchlorid (PEITZSCH, *B.* **7**, 896). — Prismen (aus Wasser). F: 139—140° (DO.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol (DO.). — Einw. von Chlorameisensäureester: DIXON, *Soc.* **83**, 557.

Thioallophansäureamid, Thiocarbamidsäureureid, Carbaminylthioharnstoff, Thiobiuret $C_2H_5ON_3S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Cyanharnstoff mit Ammoniumsulfid (WUNDERLICH, *B.* **19**, 452; HECHT, *B.* **25**, 749). — Stäbchen oder breite Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser (WU.; HE.). Die bei 100° entwässerte Substanz schmilzt bei 186° (HE.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol (HE.). Leicht löslich in Alkalien (WU.). — Wird von ammoniakalischer Silberlösung in Schwefelwasserstoff und Cyanharnstoff zerlegt (WU.). Die wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat einen weißen Niederschlag (HE.). Zeigt die Biuretreaktion (WU.). Schmeckt sehr bitter (HE.).

Thioallophansäureamidin, Thiocarbamidsäureguanidid, Thiodicyandiamidin, Guanylthioharnstoff $C_2H_6N_4S = HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Dicyandiamid mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser auf 60—70° (BAMBERGER, *B.* **16**, 1460). Beim Erhitzen eines Dicyandiamidinsalzes mit wäßr. Schwefel-

wasserstoff (BA., *B.* **16**, 1461). Beim Erhitzen von Thiophosgen mit 3 Mol.-Gew. Thioharnstoff auf 100—110° (RATHKE, *B.* **11**, 962). Entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Thioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf 100° (R., *B.* **11**, 963). — Glasglänzende Krystalle (aus Wasser). Mäßig löslich in kaltem Wasser mit stark alkalischer Reaktion, schwer in Alkohol (R.). Schmilzt oberhalb 100° und geht dabei in das isomere rhodanwasserstoffsaure Guanidin über (R.). — Die wäßr. Lösung der Base oder ihrer Salze gibt mit Silberlösung Schwefelsilber (unter Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung quantitativ) und Dicyandiamid (R.). — $C_2H_6N_4S + HCl$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (mit saurer Reaktion) und Alkohol (R.). Gibt mit Platinchlorid einen amorphen Niederschlag (R.). — Oxalat. $2C_2H_6N_4S + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystallkörner. Schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion (R.).

Dithioallophansäureäthylester $C_4H_8ON_2S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *Darst.* Man versetzt allmählich eine heiße, konz. alkoholische Rhodankaliumlösung mit konz. Salzsäure, so daß noch etwas Rhodankalium unzersetzt bleibt. Das Filtrat vom Chlorkalium verdunstet man auf etwa $^1/_6$ (wobei Rhodanwasserstoff entweicht); man wäscht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit Wasser, preßt sie ab und krystallisiert sie aus Ätheralkohol um (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] **16**, 360). — Prismen (aus Alkohol oder Alkohol-Äther). F: 170—175° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Äther, leichter in siedendem Alkohol. — Alkoholisches Ammoniak erzeugt in der Kälte Harnstoff, Thioharnstoff und Mercaptan. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstehen Alkohol und Thioharnstoff. Barythydrat bewirkt in der Kälte Spaltung in Mercaptan, Thioharnstoff und Kohlensäure. Dithioallophansäureäthylester zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° in Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid, Ammoniumrhodanid, Schwefel und andere Produkte. Liefert beim Kochen mit Anilin Mercaptan, Thioharnstoff und symm. Diphenylharnstoff. — Schmeckt bitter.

S-Substituierte Isothioharnstoffe.

S-Methyl-isothioharnstoff, „Iminothiocarbamidsäuremethylester" $C_2H_6N_2S = HN{:}C(NH_2)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen von Thioharnstoff mit Chlorameisensäuremethylester oder durch Erhitzen des hierbei als Zwischenprodukt gebildeten Isothioallophansäuremethylester-Hydrochlorids $H_2N\cdot C({:}NH)\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3 + HCl$ zum Schmelzen (DIXON, *Soc.* **83**, 567). Das Hydrojodid entsteht glatt aus Thioharnstoff und Methyljodid bei längerem Stehen in der Kälte (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* **11**, 493; WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 482). — Das Hydrojodid gibt mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalische Lösung, aus welcher mit Säuren die Salze des S-Methyl-isothioharnstoffs zurückerhalten werden (B., K.). — Liefert mit kalter Alkalilauge Methylmercaptan und mit Bleisalzen und Silbersalzen in alkalischer Lösung gelbe Niederschläge (D.). Reagiert mit Acetylaceton in alkalischer Lösung unter Bildung von 2-Methylthio-4.6-dimethyl-pyrimidin $CH_3\cdot S\cdot C{:}N\cdot C(CH_3){:}CH$ / $N\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3507) (WHEELER, JAMIESON, *Am.* **32**, 356). Gibt mit Benzoylchlorid und Alkali S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff (Syst. No. 920) (WH., MERRIAM, *Am.* **29**, 479). Die Reaktion mit Formylessigester in alkalischer Lösung führt zu 2-Methylthio-4-oxo-dihydropyrimidin (Syst. No. 3635); ähnlich verläuft die Reaktion mit Acetessigester (WH., MERRIAM, *Am.* **29**, 483, 486). Mit Acetbernsteinsäurediäthylester und Kalilauge entsteht 2-Methylthio-6-oxo-4-methyl-dihydropyrimidin-essigsäure-(5) (Syst. No. 3702) (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 661), mit Natrium-Methyloxalessigester und überschüssiger Kalilauge 2-Methylthio-6-oxo-5-methyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. **3702**) (JOHNSON, *C.* **1907** II, 1532). Reagiert mit Glykokoll unter Bildung von Glykocyamin $H_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 364) (WH., M., *Am.* **29**, 491). — $C_2H_6N_2S + HCl$. F: 59—60° (D.). — $2C_2H_6N_2S + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Prismen (B., K.). — $C_2H_6N_2S + HI$. Prismen. F: 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte ein und scheidet eine flockige Substanz ab, die beim Erhitzen Mercurijodid und Dimethylsulfid ausgibt; gleichzeitig entsteht Cyanamid bezw. Dicyandiamid (B., K.). — $C_2H_6N_2S + CH_2Cl\cdot CO_2H$. Reguläre Platten (aus Alkohol). F: 162°. Sehr leicht löslich in Wasser (WH., M., *Am.* **29**, 492).

S-Äthyl-isothioharnstoff $C_3H_8N_2S = HN{:}C(NH_2)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff-Hydrochlorid beim Erhitzen in alkoholischer Lösung (STEVENS, *Soc.* **81**, 80). Das Hydrobromid wird aus Thioharnstoff, Äthylbromid und Alkohol bei 100° erhalten (CLAUS, *A.* **179**, 145; WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 440). Auf analoge Weise entsteht das Hydrojodid (CLAUS, *B.* **8**, 41; BERNTHSEN, KLINGER, *B.* **11**, 494); dieses entsteht auch aus der Verbindung $2CH_4N_2S + AgCl$ (S. 187) und Äthyljodid (RATHKE, *B.* **17**, 308). — Die freie Base ist nicht isoliert worden; ihre stark alkalisch reagierende Lösung entsteht aus dem Hydrojodid und feuchtem Silberoxyd (B., K.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit

Kalilauge unter Bildung von Äthylmercaptan (RATHKE, *B.* **17**, 309). Gibt in alkalischer Lösung mit Äthoxymethylenmalonester 2-Äthylthio-4-oxo-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3702), daneben entsteht Ureidomethylenmalonester (Syst. No. 292) (WH., JOHNSON, JOHNS, *Am.* **37**, 396). Reagiert in alkoholischer Lösung mit Äthoxymethylencyanessigester in Gegenwart von Alkali unter Bildung von 2-Äthylthio-4-oxo-dihydropyrimidincarbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3702) und 2-Äthylthio-4-imino-dihydropyrimidincarbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3702); in Abwesenheit von Alkali entsteht bei Anwendung molekularer Mengen außer dem letztgenannten Pyrimidinderivat die Verbindung $H_2N \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 292), die sich mit überschüssigem S-Äthyl-isothioharnstoff zur Verbindung $H_2N \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ (Syst. No. 292) vereinigt (JOHNSON, *Am.* **42**, 506, 510, 512). S-Äthyl-isothioharnstoff reagiert mit Acetondicarbonsäurediäthylester in alkalischer Lösung unter Bildung von 2-Äthylthio-6-oxo-dihydropyrimidin-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3702) (WH., LIDDLE, *Am. Soc.* **30**, 1157). Mit Phenylsenföl und Alkali entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1637) (WH., M., *Am.* **29**, 479; JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 173). Mit wäßr. Methylamin entstehen Äthylmercaptan und Methylguanidin (WH., JAMIESON, *C.* **1908** I, 1468). Weitere Umsetzungen findet man in den beim S-Methyl-isothioharnstoff (S. 192) zitierten Arbeiten. — $C_3H_8N_2S + HCl$. Prismen (aus Eisessig + Äther). Schmilzt unterhalb 100° nach vorherigem Erweichen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung ist neutral gegen Lackmus (ST.). — $2C_3H_8N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (B., K.). — $C_3H_8N_2S + HBr$. *Darst.:* WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 483. Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). Löslich in Aceton, leicht löslich in Pyridin (WH., BRISTOL, *Am.* **33**, 440). Entwickelt schon bei 100° schwefelhaltige Produkte (CLAUS, *A.* **179**, 146). — $C_3H_8N_2S + HI$. Undeutliche Krystalle. Wird durch siedendes Wasser unter Bildung schwefelhaltiger Produkte zersetzt (CLAUS, *B.* **8**, 41). Quecksilberoxyd erzeugt eine Verbindung von Mercurijodid mit Diäthylsulfid und daneben Cyanamid (B., K.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

Verbindung $C_4H_{13}N_4IS_2 = (H_2N)_2C:S\langle{}^{C_2H_5}_{I}\rangle S:C(NH_2)_2$ (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthyljodid und 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff (CLAUS, *B.* **8**, 41). — Nadeln (aus Alkohol). Viel beständiger als das Hydrojodid des S-Äthyl-isothioharnstoffs (s. o.). Zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit Wasser, aber sofort durch kochende Kalilauge unter Entwicklung schwefelhaltiger Produkte.

S-Propyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. — $C_4H_{10}N_2S + HBr$. *B.* Analog der Äthylverbindung (WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 440). Farblose Nadeln. F: ca. 60°.

S-Isobutyl-isothioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — $C_5H_{12}N_2S + HBr$. *B.* Analog der Äthylverbindung (WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 440). Prismen. F: ca. 96°.

S-Isoamyl-isothioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — $C_6H_{14}N_2S + HBr$. *B.* Analog der Äthylverbindung (WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 441). — Prismen. F: ca. 84°.

S-Allyl-isothioharnstoff $C_4H_8N_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Das Hydrochlorid und Hydrobromid entstehen beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff mit dem entsprechenden Allylhalogenid (WERNER, *Soc.* **57**, 299). — Die freie Base ist nicht in reinem Zustand isoliert; sie ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Cyanamid und Allylmercaptan. — $C_4H_8N_2S + HCl$. F: 91—92°. — $C_4H_8N_2S + HBr$. Zerfließliche Prismen. F: 84—86°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 20%) auf 160° entsteht Allyldisulfid. — $2C_4H_8N_2S + H_2SO_4$. Nadelförmige Prismen. — $2C_4H_8N_2S + H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Gleicht dem Chromalaun. — Pikrat s. Syst. No. 523.

S-[β-Oxy-äthyl]-isothioharnstoff $C_3H_8ON_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Äthylenchlorhydrin (SCHATZMANN, *A.* **261**, 2). — $C_3H_8ON_2S + HCl$. Hygroskopische Prismen.

S.S-Äthylen-diisothioharnstoff $C_4H_{10}N_4S_2 = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH_2):NH$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von Thioharnstoff mit Alkohol und Äthylenbromid (ANDREASCH, *M.* **4**, 142); es gibt mit feuchtem Silberoxyd die freie Base (SCHATZMANN, *A.* **261**, 4). — Schuppen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SCH.). — Zerfällt beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure in Harnstoff und Äthandisulfonsäure-(1.2) (A.). — $C_4H_{10}N_4S_2 + 2HCl$. Kugelförmig vereinigte Drusen, aus feinen Nädelchen bestehend. Leicht löslich in Wasser (A.). — $C_4H_{10}N_4S_2 + 2HBr$. Lange, breite Prismen (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser, weniger in Weingeist. Entwickelt beim Erhitzen einen furchtbaren, lauchartigen Geruch (A.).

S-Acetyl-isothioharnstoff $C_3H_6ON_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 128. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen einer warmen fast gesättigten Lösung von Thioharnstoff in Aceton mit überschüssigem Acetylchlorid in Aceton (D., H., *Soc.* **91**, 124; vgl. CLAUS, *B.* **8**, 42). — $C_3H_6ON_2S + HCl$. Platten. *F:* 109° (Zers.). (D., H.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (CL.; D., H.). Liefert beim Erhitzen N-Acetyl-thioharnstoff (S. 191) (D., H.). Die wäßr. Lösung liefert beim Eindampfen Thioharnstoff zurück (D., H.). Beim Kochen mit Alkohol tritt Zersetzung ein (CL.). Die wäßr. Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der mit Ammoniak sofort schwarz wird (D., H.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

S-Palmityl-isothioharnstoff $C_{17}H_{34}ON_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Zusammengeben der Lösungen von Palmitinsäurechlorid und Thioharnstoff in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 923). — $C_{17}H_{34}ON_2S + HCl$. F: 111—113°. Wird beim Kochen mit Wasser in Thioharnstoff und Palmitinsäure gespalten.

S-Carbomethoxy-isothioharnstoff, Isothioallophansäuremethylester $C_3H_6O_2N_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff durch vorsichtiges Erwärmen mit Chlorameisensäuremethylester bei Gegenwart von Benzol oder absolutem Alkohol (DIXON, *Soc.* **83**, 566). — $C_3H_6O_2N_2S + HCl$. Krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 89—90° unter Aufschäumen; geht beim Schmelzen in das Hydrochlorid des S-Methylisothioharnstoffs über. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Gibt mit Alkalien kein Mercaptan.

S-Carbäthoxy-isothioharnstoff, Isothioallophansäureäthylester $C_4H_8O_2N_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff durch vorsichtiges Erwärmen mit Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Benzol oder absolutem Alkohol, oder aus Thioharnstoff, in absolutem Alkohol suspendiert, und Phosgen, in Toluol gelöst (DIXON, *Soc.* **83**, 565; vgl. PAWLEWSKI, *B.* **21**, 402). — $C_4H_8O_2N_2S + HCl$. Oktaeder. Schmilzt bei 116—117° unter Entwicklung von Kohlendioxyd; geht hierbei in das Hydrochlorid des S-Äthyl-isothioharnstoffs über. Leicht löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Alkalien kein Mercaptan.

Isothioharnstoff-S-carbonsäureamidin $C_2H_6N_4S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot C(NH_2):NH$. *B.* Beim Einleiten trocknen Ammoniaks in eine ätherische Lösung von Cyansulfid (LINNEMANN, *A.* **120**, 40). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt unzersetzt bei 94°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung zersetzt sich sehr bald. Wird von H_2S nicht verändert.

Bis-[amino-imino-methyl]-disulfid $C_2H_6N_4S_2 = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot S\cdot C(NH_2):NH$. Zur Konstitution vgl. FROMM, HEYDER, *B.* **42**, 3804. Ist nur in Form der Salze bekannt. — $C_2H_6N_4S_2 + 2HCl$ („Dithioharnstoffdichlorid", „Thioharnstoffchlorid"). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine konz. alkoholische Lösung von Thioharnstoff (CLAUS, *A.* **179**, 139). Entsteht auch bei der Einw. von Chlorjod auf eine alkoholische Lösung von Thioharnstoff (MC GOWAN, *Soc.* **49**, 194; *J. pr.* [2] **33**, 191). Aus Thioharnstoff und Benzol- (oder Toluol-) sulfochlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (REMSEN, TURNER, *Am.* **25**, 192). Entsteht (neben anderen Produkten), wenn man zur Lösung von 2 Mol.-Gew. Thioharnstoff in wenig 90%igem Alkohol erst langsam 1 Mol.-Gew. Trichlormethansulfochlorid und dann ein gleiches Volum Äther hinzufügt (MC G., *Soc.* **49**, 191; **51**, 671; *J. pr.* [2] **33**, 188; **36**, 221). Platten und Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 80° (R., T.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (MC G., *Soc.* **49**, 192; *J. pr.* [2] **33**, 189). Beim Erhitzen der wäßr. oder alkoholischen Lösung oder durch Einw. von Alkali entstehen Thiocarbamid, Cyanamid (oder Dicyandiamidin?) und Schwefel (MC G., *Soc.* **49**, 192; *J. pr.* [2] **33**, 190). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung in absolutem Alkohol entstehen Thioharnstoffhydrochlorid und Schwefel; mit Silbercyanid entstehen Blausäure, Ammoniumchlorid und Rhodanide, mit Kaliumcyanid Thioharnstoff, Blausäure und Ammoniak (MC G., *Soc.* **51**, 380, 381; *J. pr.* [2] **36**, 217, 218). — $C_2H_6N_4S_2 + 2HBr$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine konz. alkoholische (CLAUS, *A.* **179**, 136) oder besser wäßr. (MC GOWAN, *Soc.* **51**, 378; *J. pr.* [2] **36**, 216) Lösung von 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff. Platten (aus 90%igem Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (CL.). Wird in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam wieder in Thioharnstoff umgewandelt (CL.). Alkalien und heißes Wasser bewirken Spaltung in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid (oder Dicyandiamidin?) (CL.; MC G., *Soc.* **49**, 192). — $C_2H_6N_4S_2 + 2HI$. *B.* Man fügt allmählich 5 Tle. Jod zu 3 Tln. gepulvertem Thioharnstoff und 25 Tln. Wasser und läßt abkühlen (MARSHALL, *C.* **1902** II, 1100; vgl. MC G., *Soc.* **49**, 195). Beim Zusammenreiben des Hydrochlorides mit Kaliumjodid und etwas Alkohol (MC G., *Soc.* **49**, 195; *J. pr.* [2]

33, 192). Farblose Prismen. Beim Schmelzen wird Jod frei (Mc G.). Löst sich in Wasser, Alkohol und Äther (Mc G.) sowie in Aceton (MAR.) unter Abgabe von Jod; unlöslich in Benzol. Auch beim Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird Jod frei. Alkalien sowie heißes Wasser spalten Schwefel ab (Mc G.). — $C_2H_6N_4S_2 + 2HNO_3$. *B.* Durch Oxydation einer eisgekühlten salpetersauren Lösung von Thioharnstoff mit Kaliumpermanganat (STORCH, *M.* **11**, 458). Aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorides durch Fällen mit Salpetersäure oder Kaliumnitrat (Mc G., *Soc.* **49**, 193, 194; *J. pr.* [2] **33**, 190, 191). Farblose Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und in verdünnter Salpetersäure (Mc G., *Soc.* **49**, 193; *J. pr.* [2] **33**, 190). Zersetzt sich oberhalb 0° unter Bildung von Cyanwasserstoff, Rhodanwasserstoff und einem gelben Produkt; Alkalien, selbst Natriumacetat scheiden rasch Schwefel ab (ST.). — $C_2H_6N_4S_2 + 2C_2H_2O_4$. *B.* Durch Oxydation von Thioharnstofflösung mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Oxalsäure (STORCH, *M.* **11**, 465). Wasserhaltige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_2H_6N_4S_2 + 2CCl_3 \cdot SO_2H$. *B.* Durch Vermischen der konz. wäßr. Lösung des Hydrochlorides und des trichlormethylsulfinsauren Ammoniums (Mc GOWAN, *Soc.* **51**, 666; *J. pr.* [2] **36**, 218). Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. In Alkohol viel leichter löslich als in Wasser. Kalilauge scheidet Schwefel aus. Brom erzeugt Trichlormethansulfobromid.

Hydrazinderivate der Monothiokohlensäure.

Monothiokohlensäure-amid-hydrazid, Hydrazinthiocarbonsäureamid, Thiosemicarbazid $CH_5N_3S = H_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. Stellungsbezeichnung in den von „Thiosemicarbazid" abgeleiteten Namen: $H_2\overset{1}{N} \cdot \overset{2}{N}H \cdot \overset{3}{C}S \cdot \overset{4}{N}H_2$. — *Darst.* Man erwärmt 50 g Hydrazinsulfat mit 200 ccm Wasser und 27 g wasserfreiem Kaliumcarbonat, fügt 40 g Kaliumrhodanid hinzu, kocht einige Minuten, versetzt mit 200—300 ccm heißem Alkohol und saugt ab; das vom Alkohol befreite Filtrat kocht man unter Rühren sehr heftig ein, bis die syrupöse Masse Blasen zu werfen beginnt; dann versetzt man die erkaltete Masse mit etwas Wasser, saugt vom ausgeschiedenen Thiosemicarbazid ab, kocht das Filtrat von neuem ein usw. (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2501; vgl. FREUND, IMGART, *B.* **28**, 948). — Lange Nadeln (aus Wasser). F: 181—183° (F., I., *B.* **28**, 948). — Beim Behandeln des Hydrochlorids in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit entsteht die Verbindung $\begin{matrix} H_2N \cdot C - S - N \\ \ddot{N} \text{———} \ddot{N} \end{matrix}$ (Syst. No. 4673) (F., SCH.). Leitet man Chlorwasserstoff in die ungekühlte wäßr. Lösung des Hydrochlorids, so entstehen in heftiger Reaktion Hydrazin-hydrochlorid und Hydrazin-bis-thiodicarbonsäureamid $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (F., SCH.). Beim Kochen von Thiosemicarbazid mit überschüssiger Ameisensäure entsteht 1-Formyl-thiosemicarbazid $OHC \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (F., MEINECKE, *B.* **29**, 2513); beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 190° wird 3-Mercapto-1.2.4-triazol $\begin{matrix} CH \cdot NH \cdot C \cdot SH \\ \ddot{N} \text{———} \ddot{N} \end{matrix}$ (Syst. No. **3872**) gebildet (F., M., *B.* **29**, 2484). Thiosemicarbazid reagiert mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von 1-Acetyl-thiosemicarbazid (F., M., *B.* **29**, 1515). Bei kurzem Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht salzsaures Imino-methyl-thiobiazolin $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot S \cdot C : NH \\ \ddot{N} \text{—} NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4544) (F., M., *B.* **29**, 2516), bei 100° im Einschlußrohr dessen Acetylderivat (F., M.). Mit Carbonylverbindungen kondensiert sich Thiosemicarbazid zu Thiosemicarbazonen $R \cdot C : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$; es eignet sich daher als Reagens auf Aldehyde und Ketone (F., SCH., *B.* **35**, 2602; NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2049). Das Hydrochlorid liefert in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat 1-Carbaminyl-thiosemicarbazid $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (S. **196**) (F., SCH., *B.* **29**, 2508). Mit Phenylisocyanat entsteht 1-Thiocarbaminyl-4-phenyl-semicarbazid $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1632) (F., SCH., *B.* **29**, 2510; NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2049).

Hydrochlorid. Krystalle. F: 186—190°. Löslich in ca. 4 Tln. Wasser von Zimmertemperatur (F., SCH., *B.* **29**, 2502). — Rhodanid. Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 200—202° (F., IMGART, *B.* **28**, 948).

Thiosemicarbazon des Acetaldehyds, Acetaldehyd-thiosemicarbazon, Äthylidenthiosemicarbazid $C_3H_7N_3S = CH_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetaldehyd und Thiosemicarbazid unter Kühlung (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2603). — Krystalle. F: 146°. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Thiosemicarbazon des Acetons, Aceton-thiosemicarbazon, Isopropyliden-thiosemicarbazid $C_4H_9N_3S = (CH_3)_2C : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Aceton und Thiosemicarbazid bei gelindem Erwärmen (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2604). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 174°, ist bei 179° geschmolzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Thiosemicarbazon des n-Valeraldehyds $C_6H_{13}N_3S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Thiosemicarbazid und n-Valeraldehyd in wäßr.-alkoholischer Lösung (NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2052; NEUBERG, BLUMENTHAL, *B. Ph, P.* **2**, 247). — Krystalle (aus $50\,^0/_0$igem Alkohol oder aus Äther). F: 65°. Leicht löslich, außer in Wasser. — $AgC_6H_{12}N_3S$. Lichtbeständige Flocken.

Thiosemicarbazon des Isovaleraldehyds $C_6H_{13}N_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Krystallisiert schwer. Körnige Krystalle. F: 52—53° (NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2052; NEU., BLUMENTHAL, *B. Ph. P.* **2**, 247). — $AgC_6H_{12}N_3S$.

Thiosemicarbazon des Önanthols $C_8H_{17}N_3S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Blättchen (NEU., NEI., *B.* **35**, 2052). — $AgC_8H_{16}N_3S$.

Thiosemicarbazon des d-Citronellals (vgl. Bd. I, S. 745) $C_{11}H_{21}N_3S = C_9H_{17}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Schlecht ausgebildete Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 54—55° (NEU., NEI., *B.* **35**, 2053).

Thiosemicarbazon des Citrals (vgl. Bd. I, S. 753) $C_{11}H_{19}N_3S = C_9H_{15}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Krystalle. F: 107—108°. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2603).

Bis-thiosemicarbazon des Glyoxals $C_4H_8N_6S_2 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkalien (NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2054). — $Ag_2C_4H_6N_6S_2$. Gelbgrünes Pulver.

Thiosemicarbazon der d-Glykose $C_7H_{15}O_5N_3S = HO\cdot CH_2\cdot[CH\cdot OH]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Plättchen (aus $80\,^0/_0$igem Alkohol). F: 204°. Schwer löslich, außer in Wasser (NEU., NEI., *B.* **35**, 2055).

Thiosemicarbazon der d-Mannose $C_7H_{15}O_5N_3S = HO\cdot CH_2\cdot[CH\cdot OH]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 187° (NEU., NEI., *B.* **35**, 2055).

Thiosemicarbazon der d-Galaktose $C_7H_{15}O_5N_3S = HO\cdot CH_2\cdot[CH\cdot OH]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol; unlöslich in den meisten organischen Solvenzien (NEU., NEI., *B.* **35**, 2056).

1-Formyl-thiosemicarbazid $C_2H_5ON_3S = OHC\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Thiosemicarbazid mit überschüssiger Ameisensäure (FREUND, MEINECKE, *B.* **29**, 2513). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 174—175°. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Geht beim Erhitzen auf 190° in 3-Mercapto-1.2.4-triazol $\begin{matrix} CH\cdot NH\cdot C\cdot SH \\ N\text{———}N \end{matrix}$ über (F., M., *B.* **29**, 2484). Mit Acetylchlorid entsteht bei Zimmertemperatur salzsaures Iminothiobiazolin $\begin{matrix} CH\cdot S\cdot C:NH \\ N\text{——}NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4544), bei 100° im geschlossenen Rohr dessen Acetylderivat (F., M., *B.* **29**, 2514).

1-Acetyl-thiosemicarbazid $C_3H_7ON_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thiosemicarbazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FREUND, MEINECKE, *B.* **29**, 2515). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 165°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Beim Erhitzen auf 185° entsteht 3-Mercapto-5-methyl-1.2.4-triazol (F., M., *B.* **29**, 2486). Liefert mit Acetylchlorid salzsaures Iminomethyl-thiobiazolin (Syst. No. 4544) (F., M., *B.* **29**, 2516).

1-Carbaminyl-thiosemicarbazid, Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-thiocarbonsäureamid $C_2H_6ON_4S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen der Lösung von 6,5 g Kaliumcyanat in die Lösung von 10 g salzsaurem Thiosemicarbazid in 40 ccm Wasser (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2508). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 218° bis 220° unter Bildung eines bei 235—240° schmelzenden Körpers. Löslich in Alkalien und in starker Salzsäure. — Beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht eine Verbindung $C_4H_8O_2N_8S$ (s. u.). Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Thiourazol (Syst. No. 3888), salzsaures Thiosemicarbazid und Ammoniumchlorid.

Verbindung $C_4H_8O_2N_8S$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von Eisenchloridlösung in die siedende Lösung von 5 g 1-Carbaminyl-thiosemicarbazid in 100 ccm Wasser (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2509); man engt die heiß filtrierte Lösung im Vakuum auf 20 ccm ein und zersetzt das Hydrochlorid durch Ammoniak. — Krystallpulver (aus heißem Wasser). F: 204—205°. Unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in verdünnter Natronlauge. — $C_4H_8O_2N_8S + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 219° bis 224°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureamid $C_2H_6N_4S_2 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat mit 2 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2877). Neben Thiosemicarbazid bei 2-stündigem Kochen von 50 g Hydrazinsulfat mit 85 g Kaliumrhodanid und 150 g Wasser (F., IMGART, *B.* **28**,

948). Bei 4—5-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydrazin mit 1 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid in konz. wäßr. Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 488). Bei 4—5-stündigem Erhitzen einer wäßr. Lösung von rhodanwasserstoffsaurem Hydrazin im geschlossenen Rohr auf 100° (C., H.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine wäßr. Lösung von Thiosemicarbazid (F., SCHANDER, *B.* **29**, 2502). — Lange Prismen (aus heißem Wasser). F: 214—215° (C., H.). Erweicht bei 215°, zersetzt sich bei 221—223° (F., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (F., W.), leichter in heißem Wasser (C., H.). Löslich in 418,5 Tln. Wasser von 23° (C., H.). Leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Dithiourazol (Syst. No. 3888) und salzsaures Thiourazolimid (Syst. No. 3888) (F., IMGART, *B.* **28**, 949). Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 135° entstehen Schwefelwasserstoff und Hydrazin (C., H.).

S-Methyl-thiosemicarbazid $C_2H_7N_3S = H_2N\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):NH$ bezw. $H_2N\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch ca. $^3/_4$-stündiges Kochen von 1 Mol.-Gew. Thiosemicarbazid und 1 Mol.-Gew. Methyljodid in völlig wasserfreiem Alkohol (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3114). — Das Hydrochlorid wird durch salpetrige Säure in Methylthio-tetrazol $\begin{matrix}CH_3\cdot S\cdot C\text{——}NH\\ \ddot{N}\cdot N:N\end{matrix}$ übergeführt. — $C_2H_7N_3S + HI$. Krystalle (aus absolutem Alkohol), die bei 136° sintern und bei 140° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Thiokohlensäure-dihydrazid, Thiocarbohydrazid $CH_6N_4S = H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Bleioxyd auf die erwärmte wäßr. Lösung von hydrazindithiocarbonsaurem Hydrazin $N_2H_4 + H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot SH$ (STOLLÉ, BOWLES, *B.* **41**, 1099). Durch Einw. einer ätherischen Lösung von Thiophosgen auf Hydrazinhydrat (ST., B.). — Nadeln und Tafeln (aus Wasser). F: 168° (Zers.). Leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser; schwer löslich in heißem Alkohol; unlöslich in Äther. In verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich. — Kondensiert sich mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd. Durch Erhitzen mit Orthoameisensäureester auf 100° im geschlossenen Rohr erhält man C-Mercapto-N-amino-1.2.4-triazol $\begin{matrix}HS\cdot C\cdot N(NH_2)\cdot CH\\ \ddot{N}\text{————}\ddot{N}\end{matrix}$ (Syst. No. 3872). Liefert mit Hydrazinhydrat auf 120° bis 130° erhitzt die Verbindung $\begin{matrix}HS\cdot C\cdot N(NH_2)\cdot C\cdot NH\cdot NH_2\\ \ddot{N}\text{————}\ddot{N}\end{matrix}$ (?) (Syst. No. 3888).

Dithiokohlensäure und ihr Anhydrid (Schwefelkohlenstoff).

Dithiokohlensäure $CH_2OS_2 = HS\cdot CO\cdot SH$ bezw. $HS\cdot CS\cdot OH$. Nicht in freiem Zustande bekannt. — $Cu_3(COS_2)_2SO_4 + 6NH_3$ (?). *B.* Aus Kupfersulfat, Schwefelkohlenstoff und $6^0/_0$igem wäßr. Ammoniak bei 4—5-wöchigem Stehen bei 0° (K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **14**, 276). Schwarze, rechteckige, stark doppelbrechende Tafeln von starkem Pleochroismus. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in wäßr. Ammoniak mit blauer Farbe. Wird von starker Natronlauge zersetzt. — $Co(COS_2)(SO_3H) + 2K_2SO_3 + 3H_2O$. *B.* Aus der Verbindung $[CS_3Co^{III}]_2S + 6NH_3$ (S. 223) und konz. wäßr. Kaliumdisulfit-Lösung bei 0° (K. A. HOFMANN, HÖCHTLEN, *B.* **36**, 1148). Grüne, doppeltbrechende, pleochroitische Prismen. — $Co(COS_2)(SO_3H) + 2Na_2SO_3 + 4H_2O$. *B.* Analog der Kaliumverbindung (K. A. Ho., Hö.). Dunkelgrüne pleochroitische Prismen. Löslich in warmem Wasser mit tiefbrauner Farbe.

Dithiokohlensäureanhydrid, Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff CS_2.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. Im amerikanischen Petroleum (HAGER, *Bl.* [2] **7**, 527). — *B.* Beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf (CLÉMENT, DESORMES, *Gilberts Annalen der Physik* **13**, 73; *A. ch.* [1] **42**, 134; MULDER, *J. pr.* [1] **13**, 444; vgl. auch BERZELIUS, MARCET, *Gilberts Annalen der Physik* **48**, 135); bei mittlerer Rotglut entsteht viel mehr Schwefelkohlenstoff als bei Dunkel- oder Hellrotglut (SIDOT, *C. r.* **69**, 1303; *J.* **1869**, 243). Infolge des Schwefelgehaltes der Steinkohlen bildet Schwefelkohlenstoff eine Beimengung des rohen Leuchtgases (WITZECK, *C.* **1903** I, 1052. Vgl. auch *C.* **1908** I, 779) und findet sich in reichlicher Menge im Vorlauf des Rohbenzols (VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* **86**, 340). Schwefelkohlenstoff entsteht ferner beim Erhitzen von Kohle mit Schwefelantimon (LAMPADIUS, *J. pr.* [1] **4**, 452), mit Schwefelkiesen und Kupferkiesen (E. LABOIS, L. LABOIS, *D.* **238**, 321). Durch Überleiten von Schwefeldioxyd über „Bäckerkohle" (braise de boulanger) bei Rotglut, neben Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid (BERTHELOT, *C. r.* **96**, 299). Aus Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelphosphor im

geschlossenen Rohr bei 200° (RATHKE, *A.* **152**, 200). Beim Erhitzen von Allylsenföl mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100—105° (GADAMER, *Ar.* **235**, 53); auch bei Destillation von natürlichem Senföl wurde stets das Auftreten von Schwefelkohlenstoff beobachtet (G.; A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1736). Beim Einleiten von Acetylen in flüssigen Schwefel, neben Schwefelwasserstoff und Thiophthen (CAPELLE, *Bl.* [4] **3**, 151). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von N-äthyl-dithiocarbamidsaurem Quecksilber (Syst. No. 336) auf 150° bis 160° (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 205). Beim Erhitzen von Thioformamid-hydrochlorid (Bd. II, S. 95) unter Luftabschluß, neben anderen Produkten (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1917). In geringer Menge beim Wachstum von Schizophyllum lobatum in Lösungen, die Zucker und Pepton enthalten (WENT, *C.* **1896** II, 113). — *Darst.* In der Technik wird Schwefelkohlenstoff in der Weise dargestellt, daß man entweder Schwefel und Holzkohle gemeinsam in stehenden gußeisernen Retorten auf Rotglut erhitzt (vgl. z. B. FARBAKY, *Z. Ang.* **1894**, 225) oder die Erhitzung der Kohle in besonderen Retorten vornimmt und Schwefeldampf aus einem davon getrennten Vergaser in sie einführt (ECKELT; vgl. SCHUBERG, *C.* **1906** I, 917). Zur Gewinnung aus Leucht- und Heizgasen s. Englisches Patent 13466 [1903]. Für die Erzeugung großer Schwefelkohlenstoffmengen eignet sich das Verfahren von TAYLOR (D. R. P. 150826, 150980, 162629; *C.* **1904** I, 1378; **1905** II, 1138; *C.* **1908** II, 401; *El. Ch. Z.* **16**, 249, 285; vgl. HABER, *Z. El. Ch.* **9**, 399), das mit einer den Betrieb selbsttätig regelnden elektrischen Widerstandsheizung arbeitet. Weiteres über Darstellung von Schwefelkohlenstoff s. in: HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen [Heidelberg 1912], S. 546. Der rohe Schwefelkohlenstoff ist stets mit Schwefel, Schwefelwasserstoff und fremden organischen Schwefelverbindungen verunreinigt, die ihm einen höchst unangenehmen Geruch erteilen und seine Verwendung stark beeinträchtigen.

Reinigung. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird destilliert und das noch stark riechende Destillat mit Quecksilber geschüttelt (SIDOT; vgl. auch: ARCTOWSKI, *Z. a. Ch.* **6**, 257; v. UNRUH, *Z. a. Ch.* **32**, 407). Man läßt rohen Schwefelkohlenstoff nach dem Waschen 24 Stunden über Ätzkalk stehen, destilliert dann davon ab und bewahrt über reduzierten Kupferspänen auf (MILLON, *J.* **1868**, 928). Man schüttelt rohen Schwefelkohlenstoff mit $^1/_2$% fein gepulvertem Sublimat, läßt 24 Stunden stehen, gießt ab und destilliert nach dem Zusatz von 2% geruchlosem Fett (CLOËZ, *C. r.* **69**, 1356; *J.* **1869**, 243). Man destilliert zunächst über Palmöl, läßt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, gießt ab, wäscht mit Wasser und destilliert bei 50—60°; das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destilliert (FRIEDBURG, *B.* **8**, 1617; vgl. MARQUART, *B.* **9**, 127). Man destilliert rohen Schwefelkohlenstoff zunächst über einige Stückchen Kalk, schüttelt das Destillat mit grob gepulvertem Kaliumpermanganat (5 g pro Liter), gießt es dann auf wenig Quecksilber, schüttelt gut durch, gießt wieder ab und schüttelt endlich mit Quecksilbersulfat (25 g pro Liter) (OBACH, *J. pr.* [2] **26**, 282). Man läßt je 1 Liter rohen Schwefelkohlenstoff 3—4 Stunden lang mit $^1/_2$ ccm Brom stehen, entfernt dann das überschüssige Brom durch etwas Kalilauge oder Kupferspäne und destilliert (CHENEVIER, *Fr.* **31**, 68).

Physikalische Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs.
(Über Schwefelkohlenstofflösungen s. S. **199**, **200**.)

Ätherisch riechende, stark lichtbrechende, äußerst leicht entzündliche Flüssigkeit. — Erstarrt bei ca. —116° (WROBLEWSKY, OLSZEWSKY, *M.* **4**, 338) und schmilzt bei —108,6° (CARRARA, COPPADORO, *G.* **33** I, 342, 343), ca. —110° (WRO., O.), —112,8° (HOLBORN, WIEN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **59**, 226). — $Kp_{759,8}$: 46° (CA., CO.); Kp_{760}: 46,04° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 364), 46,2° (REGNAULT, *J.* **1863**, 70), 46,25° (v. UNRUH, *Z. a. Ch.* **32**, 407). Ältere Angaben über den Siedepunkt s. bei KOPP, *A.* **96**, 305. Siedepunktsänderung zwischen 740 und 765 mm Druck 0,4144° für 10 mm Quecksilber oder 1,000° für 24,13 mm Quecksilber (v. U.). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: REGN., *J.* **1863**, 76; REX, *Ph. Ch.* **55**, 358; bei adiabatischer Ausdehnung: GARDNER, *C.* **1905** I, 1294. Über Dampfdrucke von binären Gemischen, deren eine Komponente CS_2 ist, s. S. **200**. — D_4^0: 1,29215 (THORPE); D^{15}: 1,2909; D^{23}: 1,2594; D^{30}: 1,2494 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 291); D^{20}: 1,2661 (HAAGEN, *Ann. d. Physik* **131**, 121); D_4^{20}: 1,2634 (NASINI, *B.* **15**, 2883); D^{25}: 1,25958 (LINEBARGER, *Am.* **18**, 444); $D_4^{46,25}$: 1,2209 (v. U.); $D_4^{46,5}$: 1,2233 (SCHIFF, *B.* **14**, 2767; **19**, 568). Die Änderung der Dichte mit der Temperatur folgt nach WÜLLNER (*Ann. d. Physik* **133**, 19) zwischen 7° und 24° der Gleichung $D^t = 1,29366 - 0,001506 \cdot t$. Ausdehnungskoeffizient: PIERRE, *A.* **56**, 143; HIRN, *A. ch.* [4] **10**, 58; THORPE, *Soc.* **37**, 365; WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 152; Ausdehnungskoeffizient bei hohem Druck: AMAGAT, *C. r.* **105**, 1121. Über Dichte von binären Gemischen, deren eine Komponente CS_2 ist, s. S. **200**.

Über Löslichkeit und Lösungsvermögen von CS_2 s. S. **199**, **200**. — Molekulare Siedepunktserhöhung: 23,5 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 511).

n_D^{-10}: 1,65139; n_D^0: 1,64362; n_D^{20}: 1,62761; n_D^{40}: 1,61115 (FLATOW, *Ann. d. Physik* [4] **12**, 96). Eine Zusammenstellung der Literatur über Refraktion von CS_2 in verschiedenem Licht

bei verschiedenen Temperaturen und Drucken findet man in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1016. Brechungsvermögen von CS_2-Dampf: DULONG, *A. ch.* [2] **31**, 167; CROULLEBOIS, *A. ch.* [4] **20**, 198; MASCART, *C. r.* **86**, 323; LORENZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **11**, **99**; vgl. KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 361; BRÜHL, *Ph. Ch.* **7**, 4, 6. Über Brechungsvermögen von binären Gemischen, deren eine Komponente CS_2 ist, s. S. **200**. Dispersion: RUBENS, *Ann. d. Physik* [N. F.] **45**, 253; MARTENS, *Ann. d. Physik* [4] **6**, 630; FLATOW, *Ann. d. Physik* [4] **12**, 96. — Absorption der sichtbaren und ultravioletten Strahlen durch CS_2 im flüssigen Zustand: SPRING, *R.* **16**, 15; PAUER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **61**, 376; MART.; im dampfförmigen Zustand: PAU.; DEWAR, LIVEING, *Chem. N.* **47**, 121; *J.* **1883**, 247; in Lösung: PAU.; MART.; FLAT. Absorption von ultraroten Strahlen durch flüssigen CS_2: RUB., *Ann. d. Physik* [N. F.] **45**, 260; durch CS_2-Dampf: v. BAHR, *Ann. d. Physik* [4] **29**, 790.

Kompressibilität: RÖNTGEN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **44**, 22; AMAGAT, *A. ch.* [6] **29**, 524; RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 323, 324. — Oberflächenspannung: FRANKENHEIM, *Ann. d. Physik* **72**, 204; MAGIE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **25**, 431; WORTHINGTON, *Philos. Magazine* [5] **20**, 57; RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 464; RAMS., ASTON, *Ph. Ch.* **15**, 91. Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388, 390; vgl. TRAUBE, *Ph. Ch.* **68**, 293. — Viscosität von flüssigem CS_2: THORPE, RODGER, *Philosoph. Transact. of the Royal Soc. of London* **185** A, 496; vgl. BRILLOUIN, *A. ch.* [8] **18**, 205. Innere Reibung von CS_2-Dampf: PULUJ, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **78**, 300. Über Viscosität von binären Gemischen, deren eine Komponente CS_2 ist, s. S. **200**. — Diffusion des Dampfes in andere Gase: STEFAN, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **68**, 389; WINKELMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **23**, 218.

Verdampfungswärme: REGNAULT, *J.* **1863**, 74; WIN., *Ann. d. Physik* [N. F.] **9**, 374; WIRTZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **40**, 448. — Bildungswärme: THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II [Leipzig 1882], S. 378; *Ph. Ch.* **52**, 348; BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **22**, 186. Molekulare Verbrennungswärme von CS_2-Dampf bei konstantem Druck: 265,13 Cal. (THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, S. 376; *Ph. Ch.* **52**, 348), 253,3 Cal. (BERTH., *A. ch.* [5] **23**, 209; vgl. ferner: BERTH., MAT., *Bl.* [3] **4**, 252; BERTH., *A. ch.* [6] **28**, 138). — Über Entzündungstemperatur s. S. **201**. — Spezifische Wärme von flüssigem CS_2: REGN., *J.* **1863**, 54; FORCH, *Ann. d. Physik* [4] **12**, 207; HIRN, *A. ch.* [4] **10**, 84; vgl. SUTHERLAND, *J.* **1888**, 314. Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen: REGN., *J.* **1863**, 54; BATTELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 256; *C.* **1908** II, 1488. Spezifische Wärme des Dampfes: REGN., *J.* **1863**, 84; Verhältnis der spezifischen Wärmen des Dampfes: STEVENS, *Ann. d. Physik* [4] **7**, 320. Über spezifische Wärme von Mischungen, deren eine Komponente CS_2 ist, s. S. **200**. Schallgeschwindigkeit in CS_2-Dampf: STEV. — Wärmeleitfähigkeit von flüssigem CS_2: WINKELMANN, *Ann. d. Physik* **153**, 496; WEBER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **10**, 314; GRAETZ, *Ann. d. Physik* [N. F.] **25**, 353; CHREE, *J.* **1887**, 209. Wärmeleitfähigkeit von CS_2-Dampf: PAULI, *Ann. d. Physik* [4] **23**, 923. — Kritische Daten: CAGNIARD DE LA TOUR, *A. ch.* [2] **22**, 413; AVENARIUS, *Ann. d. Physik* **151**, 315; SAJOTSCHEWSKY, *Ann. d. Physik* [N. F.], Beiblätter **3**, 742; HANNAY, HOGARTH, *J.* **1880**, 41; HAN., *Proc. Royal Soc. London* **33**, 314; BATTELLI, *J.* **1891**, 224; GALITZINE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **41**, 624.

Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts: VERDET, *A. ch.* [3] **69**, 471; GORDON, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **167**, 33; RAYLEIGH, *Proc. Roy. Soc.* **37**, 147; QUINCKE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **24**, 609; KOEPSEL, *Ann. d. Physik* [N. F.] **26**, 474; BECQUEREL, *A. ch.* [6] **6**, 162; RODGER, WATSON, *Ph. Ch.* **19**, 350, 361. Magnetische Suszeptibilität: QUINCKE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **24**, 387; HENRICHSEN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **34**, 206; DU BOIS, *Ann. d. Physik* [N. F.] **35**, 163; KÖNIGSBERGER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 715; MESLIN, *C. r.* **140**, 239; *A. ch.* [8] **7**, 192. Schwefelkohlenstoff zeigt negative magnetische Doppelbrechung (COTTON, MOUTON, WEISS, *C. r.* **145**, 871). — Dielektrizitätskonstante: HOPKINSON, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **172**, 355; FRANKE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **50**, 173; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564; TANGL, *Ann. d. Physik* [4] **10**, 758; KAHLENBERG, ANTHONY, *C.* **1906** II, 1818. Dielektrizitätskonstante des Dampfes: BÄDEKER, *Ph. Ch.* **36**, 317; KLEMENČIČ, *Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien* **91**, 749. — Elektrisches Leitvermögen: DI CIOMMO, *Ph. Ch.* **44**, 508. — Elektrische Doppelbrechung: HAGENOW, *Chemical Abstracts published by the American Chemical Society* **2** [1908], 3307; ELMÉN, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 350; vgl. KÖNIG, *Ann. d. Physik* [4] **28**, 413. — Ionisation von CS_2-Dampf durch sekundäre γ-Strahlen: KLEEMAN, *C.* **1909** II, 1195.

Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel und in Mischung.

Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in CS_2: JUST, *Ph. Ch.* **37**, 354, 359, 361. Lösungsvermögen für flüssiges Schwefeldioxyd: SESTINI, *Bl.* [2] **10**, 227. — 100 Tle. CS_2 lösen bei 0° 23,99 Tle., bei 15° 37,15 Tle., bei 38° 94,57 Tle. Schwefel (COSSA, *B.* **1**, 138); Löslichkeit von Schwefel in CS_2 bei tiefer Temperatur: ARCTOWSKI, *C. r.*

121, 124. Dichten der Lösungen von Schwefel in CS_2: PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **15**, 200. Spezifische Wärme der Lösungen von Schwefel in CS_2: MARIGNAC, *J.* **1870**, 107. Brechungsvermögen von CS_2-Lösungen von Schwefel: BERGHOFF, *Ph. Ch.* **15**, 431; FORCH, *Ann. d. Physik* [4] **8**, 682. 100 g CS_2 lösen beim Siedepunkt 0,1 g Selen (MITSCHERLICH, *J.* **1855**, 314). — Löslichkeit von weißem Phosphor in CS_2: VOGEL, *J.* **1868**, 149; GIRAN, *Journ. de Physique* [4] **2**, 808. Spezifische Wärme der Lösungen von Phosphor in CS_2: MARIGNAC. Brechungsvermögen dieser Lösungen: BERGHOFF. — Löslichkeit von Brom in CS_2 bei $-116°$: ARCTOWSKI, *C. r.* **121**, 124. Spezifische Wärme der Lösungen von Brom in CS_2: MARIGNAC, *J.* **1870**, 107. Löslichkeit von Jod in CS_2: BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] **26**, 412; ARCTOWSKI, *Z. a. Ch.* **6**, 402; *C. r.* **121**, 124; JAKOWKIN, *Ph. Ch.* **18**, 590. Spezifische Wärme der Lösungen von Jod in CS_2: MARIGNAC, *J.* **1870**, 107. CS_2 löst die Halogenide von Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen und Antimon (GORE, *J.* **1865**, 143). — Mischt sich mit Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid (GORE). Löslichkeit von Zinntetrajodid in CS_2 bei tiefer Temperatur: ARCTOWSKI, *C. r.* **121**, 124. CS_2 vermag Quecksilberhalogenide zu lösen: 100 g der gesättigten Lösung enthalten bei 20° 0,042 g Mercurichlorid, 0,187 g Mercuribromid, 0,320 g Mercurijodid (ARCT., *Z. a. Ch.* **6**, 267; *C. r.* **121**, 124; vgl. LINEBARGER, *J.* **1895**, 175). Mercuronitrat ist in kochendem CS_2 beträchtlich löslich (ARCT., *Z. a. Ch.* **6**, 257). — Nach PAGE (*J.* **1880**, 279) lösen 100 Tle. Wasser bei 12—13° 0,203 Tle. und bei 30—33° 0,145 Tle. CS_2. 1 Liter Wasser löst bei 3,4° 2 g, bei 15,8° 1,81 g, bei 30,1° 1,53 g, bei 41° 1,05 g CS_2 (CHANCEL, PARMENTIER, *Bl.* [2] **43**, 610). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,258 g, bei 10° 0,239 g, bei 20° 0,201 g, bei 30° 0,195 g (REX, *Ph. Ch.* **55**, 365). 1000 ccm Wasser lösen bei 22° 1,74 ccm CS_2 (HERZ, *B.* **31**, 2670), bei gewöhnlicher Temperatur 4,52 g CS_2 (PELIGOT, *Bl.* [2] **43**, 563). 1000 ccm CS_2 nehmen 9,61 ccm Wasser auf (HERZ, *B.* **31**, 2670). Verteilung von Brom zwischen Wasser und CS_2: BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] **26**, 407; JAKOWKIN, *Ph. Ch.* **18**, 588. Verteilung von Jod zwischen Wasser und CS_2: BERTH., JUNGFL.; JAK. Verteilung von Essigsäure und von Chloressigsäure zwischen Wasser und CS_2: HERZ, LEWY, *Z. El. Ch.* **11**, 818; *C.* **1906** I, 20. — CS_2 ist mischbar mit wasserfreier Schwefelsäure (GEUTHER, *A.* **109**, 71).

Gegenseitige Löslichkeit von CS_2 und Methylalkohol: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 457. CS_2 ist mit absolutem Alkohol zwischen 0° und 100° vollkommen mischbar, bei tieferen Temperaturen tritt teilweise Entmischung ein (GUTHRIE, *Phil. Magazine* [5] **18**, 503; *Chem. N.* **50**, 223). Über Löslichkeit von CS_2 in wäßr. Alkohol vgl. TUCHSCHMIDT, FOLLENIUS, *B.* **4**, 585. Dichten der Mischungen von CS_2 mit Äthylalkohol: HOLMES, *Soc.* **89**, 1783. Volumänderungen beim Mischen von CS_2 mit Alkohol: GUTHRIE. Viscosität der Mischungen mit Alkohol: DUNSTAN, *Soc.* **85**, 820; *Ph. Ch.* **49**, 591. Wärmetönung beim Mischen von CS_2 mit Alkohol: WINKELMANN, *Ann. d. Physik* **150**, 606. Spezifische Wärme von Mischungen mit Alkohol: SCHÜLLER, *J.* **1870**, 89; WIN. Dichten der Mischungen mit Propylalkohol: HOLMES. Dampfdrucke von Äther-CS_2-Mischungen bei 18,8°: GUTHRIE, *Phil. Magazine* [5] **18**, 512. Volumänderungen beim Mischen von CS_2 mit Äther: GUTHRIE. Brechungsindices von Äther-CS_2-Mischungen: FORCH, *Ann. d. Physik* [4] **8**, 683. Viscosität von Äther-CS_2-Mischungen bei $-25°$: LINEBARGER, *Am. Journ. of Science* [4] **2**, 338. — Partialdampfdrucke der Gemische von CS_2 mit Methylal: v. ZAWIDZKI, *Ph. Ch.* **35**, 154. Brechungsindices von CS_2-Methylal-Mischungen: v. Z. Partialdampfdrucke der Gemische von CS_2 mit Aceton: ROSANOW, EASLEY, *Am. Soc.* **31**, 973; *Ph. Ch.* **68**, 666; v. ZAWIDZKI. Brechungsindices von Aceton-CS_2-Mischungen: BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* **48**, 1006; v. ZAWIDZKI. — Dichten von CS_2-Essigester-Mischungen: LINEBARGER, *Am.* **18**, 446. Viscosität von CS_2-Essigester-Mischungen bei $-25°$: LIN., *Am. Journ. of Science* [4] **2**, 339. — Dampfdrucke von CS_2-Chloroform-Mischungen bei 13,8° und 16°: GUTHRIE, *Phil. Magazine* [5] **18**, 513, 514. Dichten von CS_2-Chloroform-Mischungen: LIN., *Am.* **18**, 447. Volumänderungen beim Mischen von CS_2 mit Chloroform: GUTHRIE. Brechungsindices von Mischungen von CS_2 mit Chloroform: BEYTHIEN, HENNICKE, *P. C. H.* **48**, 1006; SUNDWIK, *P. C. H.* **49**, 785; FORCH, *Ann. d. Physik* [4] **8**, 683. Oberflächenspannung von CS_2-Chloroform-Mischungen: RAMSAY, ASTON, *Ph. Ch.* **15**, 96. Spezifische Wärme der Mischungen von CS_2 mit Chloroform: SCHÜLLER, *J.* **1870**, 91. Partialdampfdrucke der Gemische von CS_2 mit Tetrachlorkohlenstoff: ROSANOW, EASLEY, *Am. Soc.* **31**, 981; *Ph. Ch.* **68**, 677. Destillation der Gemische von CS_2 mit Tetrachlorkohlenstoff: BROWN, *Soc.* **39**, 304. Dichten von CS_2-Tetrachlorkohlenstoff-Mischungen: BROWN, *Soc.* **39**, 206, 305. — Paraffin vermag mehr als sein dreifaches Gewicht CS_2 aufzunehmen (Verwendung als Exsiccatorfüllung) (LIEBERMANN, *B.* **12**, 1294). Wärmetönung beim Mischen von CS_2 mit Benzin: WINKELMANN, *Ann. d. Physik* **150**, 606. Spezifische Wärme der Gemische von CS_2 mit Benzin: SCHÜ.; WIN. Destillation von CS_2-Benzol-Mischungen: BROWN, *Soc.* **35**, 561. Volumänderungen beim Mischen von CS_2 mit Benzol: GUTHRIE. Dichten der Gemische von CS_2 mit Benzol: BROWN, *Soc.* **35**, 552; Viscosität von CS_2-Benzol-Mischungen bei $-25°$: LIN., *Am. Journ. of Science* [4] **2**, 335. Dichten von CS_2-Toluol-Mischungen: LINEBARGER, *Am.* **18**, 444. Viscosität von CS_2-Toluol-Mischungen bei $-25°$: LIN. *Am. Journ. of Science* [4] **2**, 338.

Chemisches Verhalten des Schwefelkohlenstoffs.

Veränderungen durch physikalische Einflüsse. Unter dem Einfluß von detonierendem Knallquecksilber zerfällt Schwefelkohlenstoff-Dampf explosionsartig in die Elemente (THORPE, *Soc.* **55**, 221; vgl. dagegen JAKOB, zitiert von MARGOSCHES, Die Viscose, 2. Aufl. [Leipzig 1906], S. 11 Anm.). Setzt man Schwefelkohlenstoff mehrere Monate lang unter Luftabschluß dem direkten Sonnenlicht aus, so zersetzt er sich in geringem Grade unter Bildung von Schwefel und Abscheidung einer braunen Substanz [polymerem Kohlenmonosulfid $(CS)_x$?] (LOEW, *Am. Journ. of Science* [2] **46**, 363; *Z.* **1868**, 622; SIDOT, *C. r.* **74**, 179; **81**, 32; *B.* **8**, 981; vgl. auch KERN, *Chem. N.* **33**, 253; *J.* **1876**, 216). Dieselbe Zersetzung wird auch durch Bogenlicht hervorgerufen (DIXON, RUSSELL, *Soc.* **75**, 604). — Beim Durchleiten durch ein auf 400° erhitztes Rohr erleidet Schwefelkohlenstoff keine Veränderung (DI., RU.). Bei Rotglut zerfällt er in Schwefel und Kohle: Bildungs- und Zersetzungstemperatur fallen beim Schwefelkohlenstoff nahe zusammen (BERTHELOT, *Bl.* [2] **11**, 450; vgl. dazu auch VAN'T HOFF, BOLTZMANN-Festschrift [Leipzig 1904], S. 241). Bei Gegenwart von Kohle ist die Zersetzung eine sehr geringe, und deshalb sind bei Darstellung von Schwefelkohlenstoff die Apparate stets ganz mit Kohle gefüllt zu halten (STEIN, *J. pr.* [1] **106**, 316; CAVAZZI, *G.* **17**, 579). Im elektrischen Lichtbogen zersetzt sich Schwefelkohlenstoff teilweise unter Bildung von Kohlensubsulfid C_3S_2 (S. 207) (v. LENGYEL, *B.* **26**, 2960; vgl. auch JAMIN, MANEUVRIER, *C. r.* **95**, 6). Induktionsfunken sind ohne Einw. auf Schwefelkohlenstoff-Dampf (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 245). — Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf Schwefelkohlenstoff allein oder in Gegenwart von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Äthylen oder Acetylen: LOSANITSCH, *B.* **40**, 4658; in Gegenwart von Wasserstoff, Stickstoff, Argon oder Kohlenoxyd: BERTHELOT, *C. r.* **124**, 528; **129**, 133.

Verbrennung. Schwefelkohlenstoff ist äußerst leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme (vgl. z. B. BERTHELOT, *J.* **1857**, 120). Bevor der Schwefelkohlenstoff sich entflammt, unterliegt er an der Luft einer langsamen Verbrennung unter Phosphoreszenz; er besitzt daher keinen scharfen Entzündungspunkt (DIXON, RUSSELL, *Soc.* **75**, 602). Die untere Grenze seiner Entflammbarkeit liegt bei einem Gehalt von 0,063 g Schwefelkohlenstoff-Dampf in 1 Liter Luft (LE CHATELIER, BOUDOUARD, *C. r.* **126**, 1512; vgl. auch PELET, JOMINI, *Bl.* [3] **27**, 1210). Bei der Explosion mit überschüssigem Sauerstoff entstehen: Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd, bisweilen auch Schwefel; mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff entstehen: Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefeldioxyd (DI., RU.). Nach BERTHELOT (*C. r.* **126**, 1060, 1064) wird Schwefelkohlenstoff unter dem Einfluß direkten Sonnenlichtes schon bei gewöhnlicher Temperatur von Luftsauerstoff merklich oxydiert. Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff-Dampf und Sauerstoff (WULF, *Ann. d. Physik* [4] **9**, 947) oder Stickoxyd (SELL, *B.* **7**, 1522; DELACHANAL, MERMET, *C. r.* **79**, 1078) verbrennt mit blendend weißem Lichte, das reich an chemisch wirksamen Strahlen ist (Anwendung zur Photographie). Spektrum der Schwefelkohlenstoff-Flamme: DIBBITS, *Ann. d. Physik* **122**, 533. Schwefelkohlenstoff liefert bei der langsamen Verbrennung bei 175—180° in Gegenwart von Wasserdampf eine Verbindung $C_{16}H_6O_4S_8$ (s. S. 208) (SMITH, *Soc.* **89**, 142).

Umwandlungen durch anorganische Agenzien. Salpetersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur (FRIEDBURG, *B.* **8**, 1617), nach CLOËZ, GUIGNET (*C. r.* **46**, 1112) auch bei Siedetemperatur ohne Einw. auf Schwefelkohlenstoff; im direkten Sonnenlicht findet jedoch nach TIFFEREAU (*C. r.* **39**, 692; *J. pr.* [1] **63**, 307) schon bei gewöhnlicher Temperatur Oxydation statt. Leitet man die Dämpfe von Salpetersäure und von Schwefelkohlenstoff durch eine glühende Röhre, so erfolgt Oxydation des letzteren (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* **1858**, 88). Permanganat-Lösung greift bei gewöhnlicher Temperatur kaum an (OBACH, *J. pr.* [2] **26**, 282), in der Hitze findet quantitative Oxydation statt (CL., GU., *C. r.* **46**, 1112; *J.* **1858**, 590). Von Hypochloriten oder Hypobromiten in Gegenwart von Alkali wird CS_2 zu Kohlensäure und Schwefelsäure oxydiert (RITSEMA, *C.* **1904** II, 1495; vgl. DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1229). — Einw. von Wasserstoff in der Hitze: BERTHELOT, *A. ch.* [3] **53**, 142; *J.* **1858**, 218; COSSA, *B.* **1**, 117; VERNON HARCOURT, *Chem. N.* **26**, 267; *D.* **206**, 335. Verhalten eines Wasserstoff-Schwefelkohlenstoff-Gemisches beim Erhitzen unter Druck auf 250—370°: WITZECK, *Journ. f. Gasbeleuchtung* **46**, 84. Einw. von Antimonwasserstoff enthaltendem Wasserstoff in der Hitze: SCHIEL, *A.* **104**, 223. Beim Überleiten von Schwefelkohlenstoff-Dampf mit Wasserstoff über erhitztes Nickel scheinen mercaptanartige Produkte zu entstehen (MITTASCH, *J. pr.* [2] **68**, 103). Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird CS_2 zu trimolekularem Thioformaldehyd $(CH_2S)_3$ (Syst. No. 2952) reduziert (GIRARD, *A.* **100**, 306; *Z.* **1870**, 314; vgl. auch GAWALOWSKI, *C.* **1906** II, 1248). Leitet man Schwefelkohlenstoff-Dampf im Gemisch mit Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff oder Wasserdampf bei Dunkelrotglut über Kupfer oder Eisen, so entstehen Methan und Äthylen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **53**, 121; *J.* **1858**, 217). CS_2 wird von wäßr. Jodwasserstoffsäure

im geschlossenen Rohr bei 150° nicht angegriffen (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **10**, 184). Über Einw. von Jodwasserstoff bei Rotglut vgl. BERTH. Erhitzt man 1 Tl. Schwefelkohlenstoff mit 3 Tln. Phosphoniumjodid im Einschlußrohr auf 150°, so entsteht neben anderen Produkten Trimethylphosphin-hydrojodid (DR., *J. pr.* [2] **10**, 180); bei Anwendung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff entsteht dagegen Methan (JAHN, *B.* **13**, 127; vgl. DR.). CS_2 gibt beim Erhitzen mit Wasser und Eisenfeile im geschlossenen Rohr auf 100° Ferroformiat, Schwefeleisen, Kohlendioxyd und zwei schwefelhaltige Verbindungen (LOEW, *B.* **13**, 324).

Einw. von Metallen: Beim Überleiten von CS_2 über glühendes Kupfer, Zink, Eisen, Silber, Magnesium und Aluminium entstehen die entsprechenden Sulfide (CAVAZZI, *G.* **17**, 577). Über das Verhalten gegen Eisen und Kupfer bei 250° vgl. MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 514; **1869**, 241. Beim Überleiten von Schwefelkohlenstoff-Dampf über Platinschwamm, der auf 400—450° erhitzt ist, in einer Stickstoffatmosphäre entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung CS_2Pt_2 (S. 208) (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* **111**, 391). Über Produkte, die bei der Einw. von Natrium oder Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff entstehen, vgl.: LÖWIG, *J.* **1860**, 397 Anm. 3; LOEW, *Z.* **1865**, 723; **1866**, 173; RAAB, *Z.* **1870**, 666. Silicium wird durch Schwefelkohlenstoff bei Weißglut in Siliciumsulfid übergeführt (COLSON, *C. r.* **94**, 1526). — Die Oxyde der Erdalkalien geben beim Glühen in CS_2 Sulfide und Carbonate (BERZELIUS, *Gilberts Annalen der Physik* **48**, 158; Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. II [Leipzig 1856], S. 136; vgl. SCHÖNE, *Ann. d. Physik* **112**, 193; *J.* **1861**, 122). Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, Borsäureanhydrid und Siliciumdioxyd werden, namentlich in Gegenwart von Kohle, durch CS_2 bei Rotglut in z. T. krystallisierte Sulfide übergeführt (FRÉMY, *C. r.* **35**, 27; *J.* **1852**, 341; *A. ch.* [3] **38**, 312; vgl. auch REICHEL, *J. pr.* [2] **12**, 71). Über die Umwandlung von Metalloxyden in Sulfide durch Glühen in CS_2 vgl. auch: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* **1856**, 293; **1858**, 87; FRÉMY, *A. ch.* [3] **38**, 327. Bleioxyd und Quecksilberoxyd gehen beim Erhitzen mit CS_2 im Einschlußrohr oberhalb 250° zum Teil in die Sulfide über (SCHLAG., *Journ. de Pharmacie et de Chimie* [3] **29**, 404). — Über das Verhalten von verschiedenen Sauerstoffsalzen gegen CS_2 bei höherer Temperatur vgl.: MÜLLER, *Ann. d. Physik* **127**, 404; SCHLAG., *J.* **1858**, 88. Durch Überleiten von Schwefelkohlenstoff-Dampf über Kaolin bei Weißglut entsteht Kohlenoxysulfid (GAUTIER, *C. r.* **107**, 911; *J.* **1888**, 535).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 400—450° wird CS_2 glatt in CO_2 und H_2S gespalten; bei niederer Temperatur entstehen außerdem wesentliche Mengen COS (WITZECK, *C.* **1903** I, 1052; vgl. SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* **1856**, 293). Nach LOEW (*Am. Journ. of Science* [2] **46**, 363; *Z.* **1868**, 622) entsteht bei längerer Einw. von Wasser auf CS_2 im Sonnenlicht in geringer Menge Ameisensäure. — In wäßr. Alkalien löst sich CS_2 langsam unter Bildung von kohlensaurem und trithiokohlensaurem Salz (BERZELIUS, *Gilberts Annalen der Physik* **48**, 159; Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. I [Leipzig 1856], S. 885; GMELIN, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. I (anorganisch) [Heidelberg 1843], S. 642, 656): $6KOH + 3CS_2 = K_2CO_3 + 2K_2CS_3 + 3H_2O$. Die Lösungen von Alkalisulfiden (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **6**, 446; Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. III [Leipzig 1856], S. 81; GMELIN, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. I (anorganisch) [Heidelberg 1843], S. 656) und -hydrosulfiden (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 243, 245, 247) nehmen CS_2 unter Bildung von Trithiocarbonaten, im letzteren Fall unter Entwicklung von H_2S auf. CS_2 verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit Natriumdisulfid Na_2S_2 zu einer Verbindung Na_2CS_4 (GÉLIS, *C. r.* **81**, 282; *B.* **8**, 1351). — Kaliumcarbonat geht beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit CS_2 auf 55—60° unter Entwicklung von CO_2 teilweise in Kaliumtrithiocarbonat über (SESTINI, *G.* **12**, 478). Bei längerer Einw. von Kalkmilch auf CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzem Erwärmen auf 50° scheiden sich orangefarbene Nadeln $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 6$ und $7H_2O$ aus (WALKER, *Chem. N.* **30**, 28; *J.* **1874**, 235; SEST., *G.* **1**, 474; **12**, 477; *J.* **1871**, 262). Barytwasser wirkt in der Kälte langsam ein unter Bildung einer gelben krystallinischen Verbindung (SEST., *G.* **1**, 475; *J.* **1871**, 263); bei 100° erfolgt glatte Spaltung in CO_2 und H_2S (CHANCEL, PARMENTIER, *C. r.* **99**, 892).

Trocknes Ammoniakgas wird von CS_2 langsam absorbiert; die dabei entstehenden Produkte scheinen je nach den Bedingungen verschieden zu sein (vgl. dazu: BERZELIUS, MARCET, *Gilberts Annalen der Physik* **48**, 157; GMELIN, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. I (anorganisch) [Heidelberg 1843], S. 873; ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 104; LAURENT, *A. ch.* [3] **22**, 103; *J.* **1847/48**, 586; VAN ZOUTEVEEN, *Archives néerland. des sciences exactes et naturelles* **5**, 240; *C.* **1870**, 821); bei Rotglut entstehen nach SCHLAGDENHAUFFEN (*J.* **1858**, 87) Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoff. Durch längere Einw. von wäßr. Ammoniak auf CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine braunrote Flüssigkeit, die Ammoniumrhodanid, aber kein Carbonat enthält (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 171; vgl. TSCHERNIAK, GÜNZBURG, *J.* **1878**, 1123). Die Natur der mit alkoholischem Ammoniak entstehenden Produkte hängt von den Versuchsbedingungen ab: überschüssiges konz. Ammoniak und eine Temperatur von 30—40° begünstigen die

Bildung von Ammoniumtrithiocarbonat und Ammoniumrhodanid, während bei Anwendung von kaltem verdünntem Ammoniak und überschüssigem CS_2 vorwiegend dithiocarbamidsaures Ammonium entsteht (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 100, 172; *Berzelius' Jahresberichte* **4**, 96; GMELIN, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. I (anorganisch) [Heidelberg 1843], S. 642; vgl. DEBUS, *A.* **73**, 26; MILLON, *J.* **1860**, 237; MULDER, *J. pr.* [1] **103**, 178; *J.* **1868**, 649; FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201). CS_2 liefert beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr bei 100—110° dithiocarbamidsaures Ammonium, bei 120—130° Ammoniumrhodanid und bei 160° fast quantitativ Thioharnstoff (INGHILLERI, *G.* **39** I, 635). Mit Ammoniumcarbonat in Gegenwart von Alkohol auf dem Wasserbade entsteht quantitativ Ammoniumrhodanid (ING.). Erhitzt man Natriumamid in Schwefelkohlenstoff-Dampf, so entsteht Natriumrhodanid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* **108**, 92). — Hydroxylamin reagiert mit CS_2 unter Abscheidung von Schwefel (LOBRY DE BRUYN, *R.* **10**, 110; GOLDBERG, *Z. Ang.* **12**, 79). Hydrazinhydrat erzeugt in der Kälte das Hydrazinsalz der Dithiocarbazinsäure $H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot SH$ (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 485). Beim Kochen mit Hydrazin und alkoholischem Kali entsteht Thiobiazoldithiol $HS\cdot C\langle{}^{N-N}_{S}\rangle C\cdot SH$ (Syst. No. 4560) (BUSCH, *B.* **27**, 2518).

Werden Chlor und Schwefelkohlenstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Schwefelchlorür und Tetrachlorkohlenstoff (KOLBE, *A.* **45**, 41; **54**, 146; vgl. A. W. HOFMANN, *A.* **115**, 264). Trocknes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Schwefelchlorür und Tetrachlorkohlenstoff, neben etwas Thiophosgen (RATHKE, *A.* **167**, 195; vgl. Ko., *A.* **45**, 43). In Gegenwart von Aluminiumchlorid (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 262), Molybdänpentachlorid (ARONHEIM, *B.* **9**, 1788) oder Antimonpentachlorid (A. W. Ho., *A.* **115**, 265) erzeugt Chlor dagegen in glatter Reaktion Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelchlorür. Feuchtes Chlor wirkt in der Kälte schneller ein als trocknes und bildet Trichlormethansulfochlorid $CCl_3\cdot SO_2Cl$ (S. 19) (Ko., *A.* **54**, 148; vgl. BERZELIUS, MARCET, *Gilberts Annalen der Physik* **48**, 161), Perchlormethylmercaptan $CCl_3\cdot SCl$ (S. **135**) und etwas Thiophosgen (RA., *A.* **167**, 197; vgl. auch ALBRECHT, *A.* **161**, 146). Leitet man Chlor in eine Lösung von 0,2 g Jod in 100 g trocknem Schwefelkohlenstoff [5 Mol.-Gew. Chlor auf 2 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff (KLASON, *B.* **20**, 2377)], so erhält man Schwefelchlorür, Tetrachlorkohlenstoff und Perchlormethylmercaptan (RA., *A.* **167**, 198). Sättigt man eine Lösung von ca. 11 g Jod in 100 g CS_2 mit Chlor, so färbt sich die Flüssigkeit nach WEBER (*Ann. d. Physik* **128**, 460; *J.* **1866**, 138) weinrot und enthält Schwefelchlorür, Tetrachlorkohlenstoff und rote Krystalle der Zusammensetzung $ICl_3 + SCl_4$; dieselben Produkte erhielt WEBER auch bei der Einw. von Jodtrichlorid, das lebhaft mit CS_2 reagiert. Über die Einw. von Chlor auf siedenden, jodhaltigen Schwefelkohlenstoff vgl. MÜLLER, *Soc.* **15**, 41; *J.* **1862**, 414. Über die Reaktionsstufen bei der Überführung von CS_2 in Tetrachlorkohlenstoff durch Chlor vgl. KLASON, *B.* **20**, 2382. Antimonpentachlorid reagiert lebhaft mit CS_2 unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff, Antimontrichlorid, Schwefel und etwas Schwefelchlorür (A. W. Ho., *A.* **115**, 264). Phosphorpentachlorid ist in der Kälte und bei 100° im geschlossenen Rohr ohne Wirkung auf CS_2 (A. W. Ho.), erst bei höherer Temperatur entstehen Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelphosphorchlorid (RATHKE, *Z.* **1870**, 57; *A.* **167**, 196). — Bei mehrtägigem Stehen von CS_2 mit trocknem Brom entsteht ein Öl CBr_4S_2 (S. **206**) (HELL, URECH, *B.* **15**, 278). Setzt man dem Gemenge von CS_2 und Brom Wasser oder organische Säuren zu, so entsteht zwar auch das Öl CBr_4S_2, aber daneben werden CO_2 und H_2SO_4 gebildet (H., U., *B.* **15**, 990). Bei langandauerndem Erhitzen von CS_2 und Brom im geschlossenen Rohr auf 180—200° entsteht etwas Tetrabromkohlenstoff (BOLAS, GROVES, *Soc.* **24**, 773). Beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 150° in Gegenwart von Jod oder Antimontribromid wird CS_2 glatt in Tetrabromkohlenstoff verwandelt (Bo., GR., *Soc.* **23**, 161; *A.* **156**, 61; HÖLAND, *A.* **240**, 238); an Stelle von Antimontribromid können auch andere Bromide, z. B. die des Wismuts, Arsens, Goldes verwendet werden (Bo., GR., *Soc.* **24**, 773). Beim Erhitzen von CS_2 mit Aluminiumchlorid und Brom auf dem Wasserbade entsteht ebenfalls etwas Tetrabromkohlenstoff (MOUNEYRAT, *Bl.* [3] **19**, 263). Bei der Einw. von Brom auf eine Lösung von Aluminiumbromid in CS_2 in der Kälte entstehen die Verbindungen CBr_7S_2Al und $CBr_{10}S_2Al_2$ (S. 207) (PLOTNIKOW, *Z. a. Ch.* **31**, 128).

Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Phosgen und Thionylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *B.* **2**, 219). — Beim Kochen mit einer konz. Lösung von Kaliumsulfit in Gegenwart von etwas Alkohol liefert Schwefelkohlenstoff etwas methylmercaptantrisulfonsaures Kalium $HS\cdot C(SO_3K)_3$ (S. 134) (ALBRECHT, *A.* **161**, 147). Mit Schwefelsäureanhydrid entstehen bei 100° Kohlenoxysulfid, Schwefeldioxyd und Schwefel (ARMSTRONG, *B.* **2**, 712). — Kohlendioxyd setzt sich mit CS_2 bei Rotglut unter Bildung von Kohlenoxyd und Schwefel um (SCHÖNE, *Ann. d. Physik* **112**, 197). Nach WINKLER (zitiert in FEHLING, Handwörterbuch der Chemie, Bd. III [Braunschweig 1878], S. 1097) reagieren CO_2 und CS_2 bei Rotglut oder in Gegenwart von erhitztem Platinasbest unter Bildung von COS.

Umwandlungen durch organische Agenzien. Schwefelkohlenstoff löst sich in alkoholischer Kalilauge unter Bildung von äthylxanthogensaurem Kalium $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK$ (s. S. 209) (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **36**, 6; *Berzelius' Jahresberichte* **3**, 80); analoge Verbindungen („Xanthogensäuren") entstehen mit anderen Alkoholen. Alkohole, die in Gegenwart von Alkalihydroxyd nicht reagieren, müssen in die Alkoholate übergeführt werden (vgl. LÖBISCH, LOOS, *M.* **2**, 376; TSCHUGAJEW, Ж. **36**, 1253; *C.* **1905 I**, 525; *Bl.* [3] **34**, 279). Über Bildung von Methylxanthogensäure $CH_3 \cdot O \cdot CS \cdot SH$ bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Magnesium in Gegenwart von Methylalkohol vgl. FRY, *Am. Soc.* **28**, 796. Xanthogensäure-Derivate bilden sich auch bei der Einw. von CS_2 auf „Alkalicellulose" (CROSS, BEVAN, BEADLE, *B.* **26**, 1090; CROSS, BEVAN, *B.* **34**, 1513); hierauf beruht die technische Verwendung von CS_2 zur Herstellung von Viscose (vgl. S. 205). — CS_2 liefert mit Methyläthylketon und gepulvertem KOH Dimercaptomethylthiopyron $S<{C(SH):CH \atop C(SH):C(CH_3)}>CO$ (Syst. No. 2490) (APITZSCH, *B.* **38**, 2895). Mit Acetondicarbonsäurediäthylester und gepulvertem KOH entsteht der Dimercaptothiopyrondicarbonsäureester $S<{C(SH):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \atop C(SH):C(CO_2 \cdot C_2H_5)}>CO$ (Syst. No. 2622) (APITZSCH, BLEZINGER, *B.* **41**, 4031). — CS_2 addiert sich an Glykolsäure zu Dithiokohlensäure-O-carboxymethyl-ester $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS_2H$, an Thioglykolsäure zu Trithiokohlensäure-S-carboxymethyl-ester $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS_2H$ (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 173). — Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110° entstehen Kohlenoxysulfid und Ammoniumrhodanid (LADENBURG, *B.* **1**, 273; vgl. ferner *B.* **2**, 271). Beim Erhitzen mit Amidinen $R \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ auf 100—130° entstehen unter Austausch des Imid-Restes gegen Schwefel Thioamide $R \cdot CS \cdot NH_2$ und Rhodanwasserstoffsäure (BERNTHSEN, *A.* **192**, 30, 40); in analoger Reaktion bildet sich bei der Einw. auf Triphenylguanidin Thiocarbanilid (HOBRECKER, *B.* **2**, 689; MERZ, WEITH, *B.* **3**, 25). Carbodiphenylimid $C(:N \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1640) liefert bei 140—150° im Einschlußrohr mit CS_2 Phenylsenföl (WEITH, *B.* **7**, 1308). — Mit primären und sekundären (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 171) aliphatischen Aminen verbindet sich CS_2 in kalter alkoholischer oder ätherischer Lösung zu Aminsalzen von Alkyldithiocarbamidsäuren $R'R''N \cdot CS \cdot S \cdot NH_2R'R''$ (A. W. Ho., *Proceedings of the Royal Society of London* **9**, 592; *J.* **1859**, 379; *B.* **1**, 25, 169). Analog verhalten sich Amine der hydroaromatischen und der Terpen-Reihe (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 830). Dagegen reagieren aromatische primäre Amine mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge, etwas rascher beim Erhitzen der alkoholischen Lösung unter Bildung von disubstituierten Thioharnstoffen (A. W. Ho., *A.* **57**, 266; **70**, 144), häufig neben etwas Senföl (vgl. z. B. PAUCKSCH, *B.* **17**, 768; EFFRONT, *B.* **17**, 2336; A. W. Ho., *B.* **18**, 1827; v. BR., *B.* **35**, 824); eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion erreicht man in vielen Fällen durch Zusatz von Kaliumhydroxyd (WEITH, *B.* **6**, 967) oder von Schwefel (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246) zu der alkoholischen Lösung oder namentlich von Wasserstoffsuperoxyd zu der wäßr. Suspension von Amin und Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4369; vgl. FROMM, *B.* **42**, 1945). Die Art und Stellung der Substituenten im Benzol-Kern beeinflußt die Geschwindigkeit der Reaktion außerordentlich (v. BR., BE.). Die intermediär entstehenden Dithiocarbamidsäuren konnten bei der Reaktion von Arylamin mit Schwefelkohlenstoff ohne Zusatz nur in einzelnen Fällen isoliert werden (vgl. RAAB, *B.* **10**, 53; GROSCH, *B.* **32**, 1088; HUG., *B.* **32**, 2247); in Gegenwart von starken Basen, wie Kaliumhydroxyd, Ammoniak oder Piperidin reagieren jedoch primäre (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3021; **40**, 2970; vgl. RATHKE, *B.* **11**, 958) und sekundäre (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 807) aromatische Amine meist (vgl. dagegen v. BR., *B.* **35**, 821) leicht unter Bildung von Aryldithiocarbamidsäuren: $C_6H_5 \cdot NH_2 + CS_2 + NH_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_4$. Sekundäre aromatische Amine allein verbinden sich mit CS_2 nicht (WILL, *B.* **14**, 1489; DEL.; vgl. v. BR., *B.* **35**, 820). Phenyläthylendiamin $H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ addiert in Chloroformlösung momentan 1 Mol. CS_2 unter Bildung eines Dithiocarbamidsäurederivats (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3172); analog reagieren andere aliphatische (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 242; vgl. auch NEWMAN, *B.* **24**, 2191; SCHMIDT, SCHACHT, *Ar.* **235**, 441, 462) und hydroaromatische (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* **22**, 955) Diamine. Aromatische Orthodiamine liefern mit CS_2 in alkoholischer Lösung meist heterocyclische Verbindungen (A. W. Ho., *B.* **5**, 239; LUSSY, *B.* **8**, 293; JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 1001; BUSCH, *B.* **25**, 2854; O. FISCHER, *B.* **26**, 196; GUCCI, *G.* **17**, 524; vgl. auch BAMB., BAMM., *B.* **22**, 957), z. B. entsteht aus o-Phenylen-diamin die Verbindung $C_6H_4<{NH \atop NH}>CS$ (Syst. No. 3567) (GUCCI, *G.* **23** I, 295). Durch Erhitzen von CS_2 mit 2 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin in Alkohol läßt sich symm. Bis-[p-amino-phenyl]-thioharnstoff $CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ gewinnen (Farbwerk Griesheim a. M., D. R. P. 58204; 60152; *B.* **24** Ref., 849; *Frdl.* **3**, 31). Bei der Einw. von CS_2 auf Aminoäthylalkohol entsteht μ-Mercapto-thiazolin $HS \cdot C<{S—CH_2 \atop N—CH_2}$ (Syst. No. 4271) (ROUX, *A. ch.* [8] **1**, 119). Einw. auf die Aminoderivate

mehrwertiger Alkohole: MAQUENNE, ROUX, *C. r.* **134**, 1589. — o-Amino-phenylmercaptan und CS_2 liefern beim Kochen μ-Mercapto-benzthiazol $C_6H_4<^{N}_{S}>C\cdot SH$ (Syst. No. 4278) (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 1789). Glykokollester addiert CS_2 unter Bildung der Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot SH + H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (E. FISCHER, *B.* **34**, 441; vgl. ferner KÖRNER, *B.* **41**, 1901). — JACOBSON und HUGERSHOFF (*B.* **36**, 3842) erhielten beim Erhitzen von Hydrazokohlenwasserstoffen mit CS_2 auf 150° diarylierte Thioharnstoffe der entsprechenden primären Monoamine, z. B. aus 2-Methyl-hydrazobenzol Phenyl-o-tolylthioharnstoff $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_7$; dagegen lieferten p-Hydrazophenoläther außerdem unter Umlagerung in das entsprechende Orthosemidin Imidazol-Derivate, z. B. Benzolhydrazophenetol $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ das 6-Äthoxy-2-mercapto-1-phenyl-benzimidazol $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N=\!=\!=}_{N(C_6H_5)}>C\cdot SH$ (Syst. No. 3635) (JAC., HUG.). Azobenzol reagiert mit CS_2 bei hoher Temperatur unter Bildung von μ-Mercapto-benzothiazol (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* **24**, 1400). Manche o-Oxyazoverbindungen werden durch Erhitzen mit CS_2 in Oxazolverbindungen übergeführt; aus 2-Oxy-5-methyl-azobenzol z. B. entstehen Mercapto-methylbenzoxazol $CH_3\cdot C_6H_3<^{O}_{N}>C\cdot SH$ (Syst. No. 4278) und Anilino-methylbenzoxazol $CH_3\cdot C_6H_3<^{O}_{N}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4278) (JAC., SCHENCKE, *B.* **22**, 3235; vgl. JAC., *B.* **21**, 414). CS_2 reagiert mit Phenylhydrazin in verdünnter ätherischer Lösung unter Bildung von phenylthiocarbazinsaurem Phenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot SH + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2040) (E. FISCHER, *A.* **190**, 114); beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $S<^{CS\text{———}N\cdot C_6H_5}_{C(SH)=N}$ (Syst. No. 4560) (BUSCH, *B.* **27**, 2510). — CS_2 liefert in lebhafter Reaktion additionelle Verbindungen mit Trimethylamin (BLEUNARD, *Bl.* [2] **33**, 13), mit Trimethylphosphin und Triäthylphosphin (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 26, 59); Triäthylarsin und Triäthylstibin erleiden dagegen keine Veränderung (A. W. HO.). — Mit Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung reagiert CS_2 analog CO_2; beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Säure entsteht Dithioessigsäure (HOUBEN, POHL, *B.* **40**, 1304). Einw. von Zinkdiäthyl auf Schwefelkohlenstoff: GRABOWSKY, *A.* **138**, 165; von Zinkdimethyl und Natrium: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **66**, 39.

Physiologisches Verhalten des Schwefelkohlenstoffs.

Schwefelkohlenstoff ist giftig: Luft mit 5 Volumprozent wirkt tödlich auf Vögel, Säugetiere und Reptilien (CLOËZ, *C. r.* **63**, 185; *J.* **1866**, 120). Zur Giftwirkung vgl.: POINCARÉ, *C. r.* **87**, 863; WESTBERG, Beiträge zur Kenntnis der Schwefelkohlenstoff-Vergiftung [Dorpat 1892]; HARMSEN, *C.* **1905** II, 1738; vgl. ferner KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 821. — Über Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Pflanzen vgl.: BOKORNY, *C.* **1903** II, 127; auf den Ackerboden: HEINZE, *C.* **1907** II, 270; STÖRMER, *C.* **1908** I, 980. — Schwefelkohlenstoff ist ein gutes Antiseptikum (ZÖLLER, *B.* **9**, 707; H. SCHIFF, *B.* **9**, 828; CKIANDI-BEY, *C. r.* **99**, 509).

Verwendung des Schwefelkohlenstoffs.

Schwefelkohlenstoff löst mit Leichtigkeit Öle, Fette und Paraffin und wird trotz seiner Entzündlichkeit und Giftigkeit auch im großen zur Öl- und Fettextraktion verwendet. Er findet ferner Verwendung beim Kaltvulkanisieren des Kautschuks, zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff (MÜLLER, DUBOIS, D. R. P. 72999; *Frdl.* **3**, 8) und der als „Viscose" bekannten Kunstseide (vgl. SÜVERN, Die künstliche Seide, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 315 ff.). Infolge seiner giftigen Wirkung auf niedere Organismen wird er mit Erfolg zur Vernichtung der Reblaus (PELIGOT, *C. r.* **99**, 587) und anderer Schädlinge (vgl. z. B. WILFARTH, ROEMER, WIMMER, *C.* **1906** I, 492) benutzt.

Bei der Handhabung von Schwefelkohlenstoff ist Vorsicht wegen seiner großen Entzündlichkeit geboten; vgl. dazu: M. M. RICHTER, *Ch. I.* **30**, 302, 418; DE HAËN, *Ch. I.* **30**, 417; Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, *Ch. I.* **31**, 115.

Nachweis und Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs.

Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung roter Krystalle $P(C_2H_5)_3 + CS_2$. Durch Trocknen der Krystalle im Vakuum und Wägen läßt sich die Menge des Schwefelkohlenstoffes quantitativ bestimmen (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1735). — Man leitet das Gas in eine Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol, neutralisiert mit Essigsäure und versetzt mit einigen Tropfen Kupfersulfat-Lösung; bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff entsteht eine gelbe Fällung

von äthylxanthogensaurem Kupfer (MACAGNO, *G.* **10**, 486; vgl. VOGEL, *A.* **86**, 369). — Forensischer Nachweis: MELZER, *Fr.* **37**, 346. — Über Nachweis und Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol s. bei Benzol (Syst. No. 463). Über Bestimmung im Allylsenföl s. bei Allylsenföl (Syst. No. 338).

Die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff beruhen auf der Bildung von Äthylxanthogensäure (S. 209) beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge (vgl. dazu SCHMITZ-DUMONT, *Ch. Z.* **21**, 488). Man oxydiert die alkalische Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat (SCHM.-D.) oder mit Wasserstoffsuperoxyd (PETERSEN, *Fr.* **42**, 411; vgl. STAVORINUS, *C.* **1906** I, 705) und bestimmt die gebildete Schwefelsäure. RADCLIFFE (*Journ. of the Society of Chemical Industry* **28**, 229; *Z. Ang.* **22**, 1413; vgl.: GASTINE, *C. r.* **98**, 1588; *J.* **1884**, 1588; RUPP, KRAUSS, *B.* **35**, 4157) säuert mit Essigsäure an, neutralisiert mit Natriumdicarbonat und titriert mit Jod in Gegenwart von Stärke: $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SH + I_2 = 2HI + [C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (Dixanthogen, s. S. 214). — Häufiger setzt man die Äthylxanthogensäure mit Kupfersalzen um und bestimmt die nach der Gleichung $2CuSO_4 + 4C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SK = 2C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SCu + [C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2 + 2K_2SO_4$ erforderliche Kupfermenge (vgl. RAGG, *Ch. Z.* **32**, 630, 654, 677): a) titrimetrisch. Man neutralisiert das überschüssige Alkali durch Weinstein und gibt nun so lange Kupferlösung (24,936 g Kupfervitriol, 200—250 g Seignettesalz und soviel Soda, daß die Lösung gerade tief blau wird, das Ganze auf 1 Liter verdünnt) hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. 1 ccm der Kupferlösung entspricht 0,0152 g CS_2 (GRETE, *A.* **190**, 211). Oder man neutralisert das freie Alkali mit Essigsäure und setzt Kupferlösung zu, bis (durch Tüpfelversuche mit gelbem Blutlaugensalz) eben ein Überschuß an Kupfer in der Lösung nachweisbar ist (MACAGNO, *G.* **10**, 488; *Fr.* **21**, 133; HEHNER, CARPENTER, *The Analyst* **8**, 37; *J.* **1883**, 1557). Man säuert mit verdünnter Essigsäure schwach an, fällt sofort mit einem gemessenen Überschuß Kupferacetat-Lösung und titriert im Filtrat das überschüssige Kupfer mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat (HARDING, DORAN, *Am. Soc.* **29**, 1476, 1480). — b) gravimetrisch. Man neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, fällt mit überschüssiger Kupferlösung und führt das Kupferxanthogenat durch Glühen in Kupferoxyd über (MA., *G.* **10**, 487; *Fr.* **21**, 134; vgl. JOHNSON, *Am. Soc.* **28**, 1211; RAGG, *Ch. Z.* **32**, 655 Anm. 9).

SCHMITZ-DUMONT (*Ch. Z.* **21**, 487, 510) bestimmt den Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen mit 5%iger alkoholischer Silbernitratlösung und Anilin auf 50—60°, Absaugen des entstandenen Schwefelsilbers, welchem etwas metallisches Silber beigemengt ist, und Überführung des im Niederschlag enthaltenen Schwefels in Bariumsulfat, das zur Wägung gebracht wird.

Man erwärmt mit alkoholischem Ammoniak im Druckfläschchen auf etwa 60°, erhitzt nach beendigter Umsetzung mit einem Überschuß titrierter ammoniakalischer Zinklösung zum Sieden und titriert den Zinküberschuß mit Natriumsulfid-Lösung und Nitroprussidnatrium (als Indicator) zurück (GOLDBERG, *Z. Ang.* **12**, 75); die Bestimmung beruht auf folgenden Umsetzungen: 1. $CS_2 + 2NH_3 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot NH_4$, 2. $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot NH_4 = H_2S + NH_4\cdot SCN$, 3. $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot NH_4 + ZnO = ZnS + H_2O + NH_4\cdot SCN$, 4. $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$.

Zur Bestimmung von CS_2 in wäßr. Lösungen erhitzt man im geschlossenen Rohr in einer Stickstoffatmosphäre mit Bariumhydroxyd auf 100° und bringt das gebildete Bariumcarbonat zur Wägung (CHANCEL, PARMENTIER, *C. r.* **99**, 892).

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Trithiocarbonaten: MÜNTZ, *Fr.* **23**, 270; FALIÈRES, *A. ch.* [6] **2**, 134; DELACHANAL, MERMET, *B.* **8**, 1192; GÉLIS, THOMMERET-GÉLIS, *C. r.* **95**, 967.

Additionelle Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs.

Zur Frage der Existenz eines Schwefelkohlenstoff-Hydrats vgl.: MARCET, *Gilberts Annalen der Physik* **48**, 172; BERTHELOT, *A. ch.* [3] **46**, 490; DUCLAUX, *C. r.* **64**, 1099; *Z.* **1867**, 476; WARTHA, *B.* **3**, 80; **4**, 180; BALLO, *B.* **4**, 118, 294; VENABLE, *Am.* **5**, 15; VILLARD, *A. ch.* [7] **11**, 387.

Verbindung $CBr_4S_2 = CS_2 + 4Br$. *B.* Verbleibt bei vorsichtiger Destillation eines Gemenges von Brom und Schwefelkohlenstoff als Rückstand (HELL, URECH, *B.* **15**, 278). Beim Erhitzen von Perbromdimethyltrisulfid $C_2Br_6S_3$ (S. 136) über den Schmelzpunkt, neben anderen Produkten (H., U., *B.* **16**, 1144). Beim Erhitzen der Verbindung $CS_2 + 4Br + 2AlBr_3$ (S. 207) im geschlossenen Rohr (PLOTNIKOW, Ж. **33**, 431; *C.* **1901** II, 1221). — Braunes Öl. Kp: ca. 180° (H., U., *B.* **16**, 1144). D^{15}: 2,88 (H., U., *B.* **16**, 1148). — Liefert bei der Einw. von Wasser Perbromdimethyltrisulfid $C_2Br_6S_3$ (H., U., *B.* **15**, 278; **16**, 1148). Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Alkohol auf die ätherische Lösung von CBr_4S_2 (H., U., *B.* **16**, 1148).

Verbindung $CBr_7S_2Al = CS_2 + 4Br + AlBr_3$. *B.* Durch Einw. von 4 At.-Gew. Brom auf eine abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff oder

durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von Aluminiumbromid in Brom (PLOTNIKOW, Ж. 33, 92; C. 1901 I, 1193; Z. a. Ch. 31, 128). — Grünlichgelbe Krystalle. Schmilzt beim Erwärmen in geschlossener Capillare bei 86—90° (Zers.) (P., Z. a. Ch. 31, 130). Löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin (P., Z. a. Ch. 31, 130, 131). — Zerfällt beim Erwärmen im geschlossenen Rohr in Schwefelkohlenstoff, Brom und Aluminiumbromid (P., Z. a. Ch. 31, 134). Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht die Verbindung CBr_4S_2 (S. 206). Löst sich in Äthylbromid, Äthylenbromid und Bromoform unter Umsetzung (P., Z. a. Ch. 31, 132).

Verbindung $CBr_{10}S_2Al_2 = CS_2 + 4Br + 2AlBr_3$. *B.* Bei der Einwirkung von weniger als 1 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff entsteht ein Öl, das bei wiederholtem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Krystalle der Verbindung $CBr_{10}S_2Al_2$ absetzt (PLOTNIKOW, Ж. 33, 430; C. 1901 II, 1221; Z. a. Ch. 31, 128). — Krystallpulver. F: ca. 80°. Löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther (P., C. 1901 II, 1221). — Dissoziiert beim Erwärmen über 100° im geschlossenen Rohr in Aluminiumbromid und die Verbindung CBr_4S_2 (S. 206). Dieselbe Zersetzung findet bei der Einw. von Wasser statt (P., Z. a. Ch. 31, 132). Geht bei der Einw. von Brom und Schwefelkohlenstoff in die Verbindung CBr_7S_2Al (S. 206) über (P., Z. a. Ch. 31, 131; C. 1901 II, 1221). Löst sich in Äthylbromid unter Bildung der Verbindung $C_3H_5Br_6S_2Al$ (s. u.) (P., Z. a. Ch. 38, 135); ähnliche Verbindungen entstehen mit Äthylenbromid und Bromoform (P., Z. a. Ch. 31, 132).

Verbindung $C_2HBr_6S_2Al = CS_2 + AlBr_3 + CHBr_3$. *B.* Aus den Komponenten bildet sich nach langem Stehen, schneller im Einschlußrohr bei 30°, ein Öl, welches nach Monaten erstarrt (M. KONOWALOW, PLOTNIKOW, Ж. 31, 1023; C. 1900 I, 966). — Gelbliche Prismen. Schmilzt in geschlossener Capillare bei 120,7—121,3° (Zers.?). Unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Bromoform, Äthylenbromid, schwer löslich in Äthylbromid. Ziemlich leicht löslich in trocknem Äther unter Zersetzung. — Wasser zersetzt unter Bildung von Dithiokohlensäurebrommethylenester $OC{<}{S \atop S}{>}CHBr$ (?) (Syst. No. 2738).

Verbindung $C_5H_{10}Br_8S_2Al_2 = CS_2 + 2AlBr_3 + 2C_2H_5Br$. *B.* Bei längerer Digestion der Komponenten im Einschlußrohr (M. KONOWALOW, Ж. 30, 19, 21; C. 1898 II, 362). — Öl. Ist in 6%iger Äthylbromid-Lösung monomolekular, in 20%iger Lösung dimolekular (M. KONOWALOW, PLOTNIKOW, Ж. 31, 1021). — Wasser zersetzt unter Bildung von Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester (M. K., Ж. 30, 21; C. 1898 II, 362).

Verbindung $C_3H_5Br_6S_2Al = CS_2 + 2Br + AlBr_3 + C_2H_5Br$. *B.* Aus der Verbindung $CS_2 + 4Br + 2AlBr_3$ und Äthylbromid in Schwefelkohlenstoff oder besser aus den Komponenten in Schwefelkohlenstoff (PLOTNIKOW, Ж. 34, 700; C. 1903 I, 19; Z. a. Ch. 38, 132). — Hellgelbe Krystalle. Schmilzt in geschlossener Capillare bei 69—71°, wahrscheinlich unter Zersetzung (P., Z. a. Ch. 38, 134). Löslich in Äther (P., Z. a. Ch. 38, 134). 1 Tl. Äthylbromid löst bei 36° fast 1 Tl. der Verbindung (P., Z. a. Ch. 38, 133). — Wird durch Wasser unter Bildung von Orthothiokohlensäure-diäthylester-dibromid $CBr_2(S\cdot C_2H_5)_2$ (S. 215) und der Verbindung CBr_4S_2 (S. 206) zersetzt.

Verbindung $C_3H_4Br_5S_2Al = CS_2 + AlBr_3 + CH_2Br\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 8 g Aluminiumbromid, 8 g Schwefelkohlenstoff und 18 g Äthylenbromid bei 2-wöchigem Stehen im geschlossenen Rohr (M. KONOWALOW, Ж. 30, 13, 18; C. 1898 II, 362). — Gelbliche Krystalle. Bräunt sich in geschlossener Capillare bei 120°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 137—138° unter partieller Zersetzung. Sehr wenig löslich, außer in Acetylchlorid. — Wasser zersetzt unter Bildung von Dithiothiokohlensäure-S·S'-äthylenester $OC{<}{S-CH_2 \atop S-CH_2}$ (Syst. No. 2738).

Verbindung $C_3H_4Br_5S_2Al = CS_2 + AlBr_3 + CH_3\cdot CHBr_2$. *B.* Aus den Komponenten (M. KONOWALOW, PLOTNIKOW, Ж. 31, 1026).

Umwandlungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs von ungewisser Konstitution.

Tricarbondisulfid, Kohlensubsulfid C_3S_2[1]. *B.* Man zersetzt absolut trockne Schwefelkohlenstoff-Dämpfe durch elektrisches Bogenlicht (v. LENGYEL, B. 26, 2963). — Tiefrote Flüssigkeit. Siedet im Vakuum bei 60—70° (unter partieller Polymerisation). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Geht beim Erhitzen an der Luft oder beim Aufbewahren in eine polymere Form über. — Liefert ein Hexabromid (S. 208). — Wirkt äußerst heftig auf die Schleimhäute.

Polymeres Tricarbondisulfid $(C_3S_2)_x$. *B.* Aus Tricarbondisulfid beim Erwärmen oder beim Aufbewahren (v. LENGYEL, B. 26, 2964). — Schwarze harte Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol usw. Löst sich mit schwarzer Farbe in Kalilauge.

---

[1]) Nach dem für die 4. Auflage dieses Handbuchs geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] ist diese Verbindung von STOCK, PRAETORIUS (B. 45, 3568) als Anhydrodithiomalonsäure $C(:CS)_2$ erkannt worden.

Tricarbondisulfidhexabromid $C_3S_2Br_6$. *B.* Aus C_3S_2 und Brom in Chloroform (v. LENGYEL, *B.* **26**, 2967). — Gelb. Schwer löslich.

Verbindung $C_{16}H_6O_4S_8$. *B.* Bei der langsamen Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserdampf bei 175—180° (SMITH, *Soc.* **89**, 144). — Rötlichbrauner Niederschlag. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Kochen mit Alkalien braune Lösungen, wird aus diesen durch Säuren wieder abgeschieden. — Zersetzt sich beim Erhitzen. — Ammoniumsalz. Braunschwarze Masse. — $Ag_5C_{16}HO_4S_8$. Aus der Verbindung und Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung. Brauner Niederschlag.

Verbindung $C_5H_6O_{12}S_7P_6$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Vol. trocknem Phosphoniumjodid mit 3—4 Vol. Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr auf 120—140° und nachfolgendem Verdunsten der entstandenen Lösung erhält man rote Nadeln, die mit Wasser Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure und die Verbindung $C_5H_6O_{12}S_7P_6$ liefern (JAHN, *B.* **13**, 132; vgl. auch DRECHSEL, *J. pr.* [2] **10**, 183). Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einw. von absolutem Alkohol auf die roten Nadeln (J.). — Weißer, sehr zersetzlicher Niederschlag. — Geht beim Behandeln mit Wasser im Einschlußrohr unter Ausschluß von Luft fast völlig in Lösung und liefert Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, phosphorige Säure und Phosphor (J.).

Verbindung CS_2Pt_2. *B.* Beim Leiten von Schwefelkohlenstoff über auf 400—450° erhitzten Platinschwamm in einer Stickstoff-Atmosphäre (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* **111**, 391). — Schwarzes amorphes Pulver. — Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom entstehen unterhalb Rotglut Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Platin. Heiße Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Einw. Königswasser greift die Verbindung kaum an.

Carboisobutyraldin $C_9H_{18}N_2S_2$. Besitzt vielleicht die Konstitution

$$SC\begin{matrix} \diagup NH-CH\cdot C_3H_7 \\ \diagdown S\text{——}NH:CH\cdot C_3H_7 \end{matrix}$$

(DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 898). *B.* Durch Schütteln von Isobutyraldehyd mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von konz. Ammoniak (PFEIFFER, *B.* **5**, 701). — Prismen. F: 91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Carboisovaleraldin $C_{11}H_{22}N_2S_2$. Besitzt vielleicht die Konstitution

$$SC\begin{matrix} \diagup NH-CH\cdot C_4H_9 \\ \diagdown S\text{——}NH:CH\cdot C_4H_9 \end{matrix}$$

(DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 898). *B.* Man schüttelt ein Gemenge von 3 g Schwefelkohlenstoff, 5 g Isovaleraldehyd und überschüssigem wäßr. Ammoniak (SCHRÖDER, *B.* **4**, 469; GUARESCHI, *A.* **222**, 310). Aus Isovaleraldehyd-ammoniak in Alkohol mit Schwefelkohlenstoff (SCH.). Aus Isovaleraldehyd und dithiocarbamidsaurem Ammonium in alkoholischer Lösung (MULDER, *A.* **168**, 237). — Warzen (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol). F: 109—109,5° (G.), 115,5—117° (SCH.). Sublimiert im Vakuum (SCH.). Dampfdichte zwischen 100° und 160°: 60,0 (H = 1) (SCH.). Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Äther (SCH.). — Beim Behandeln mit Permanganatlösung entstehen Schwefelsäure, Cyanwasserstoffsäure und Isovaleriansäure (G.). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid zunächst eine braune Färbung, darauf mit überschüssigem Eisenchlorid, namentlich in der Wärme, die rote Rhodanreaktion (G.). Beim Schütteln der kalten alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und überschüssiger Salzsäure entsteht etwas Thiuramdisulfid (G.).

Verbindung $C_7H_{10}N_2S_2$. Besitzt vielleicht die Konstitution $SC\begin{matrix} \diagup NH-CH\cdot CH:CH_2 \\ \diagdown S\text{——}NH:CH\cdot CH:CH_2 \end{matrix}$ (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 898). *B.* Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und wäßr. Acrolein-Lösung unter Kühlung (MULDER, *A.* **168**, 237). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Ester der Dithiokohlensäure.

Dithiokohlensäure-O-methylester, Methylxanthogensäure $C_2H_4OS_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Schwefelkohlenstoff und methylalkoholischer Kalilauge (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **74**, 13; ZEISE, *A.* **62**, 375). — $KC_2H_3OS_2$. Nadeln. $D^{15,2}$: 1,7 (CLARKE, *B.* **11**, 1505). Liefert mit Jod in wäßr.-methylalkoholischer Lösung Bismethylxanthogen $[CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. 214) (DESAINS, *A. ch.* [3] **20**, 504; *J.* **1847/48**, 674). — $Pb(C_2H_3OS_2)_2$ (DE.).

Dithiokohlensäure-O.S-dimethylester, Methylxanthogensäure-methylester $C_3H_6OS_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus methylxanthogensaurem Kalium und CH_3I in alkoholischer Lösung (SALOMON, *J. pr.* [2] **8**, 117; vgl. ZEISE, *A.* **62**, 375; CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 160; *J.* **1847/48**, 673; DESAINS, *J.* **1847/48**, 674). — Flüssigkeit. Kp: 167—168°; D^{18}: 1,176 (S.). — Gibt mit Ammoniak Monothiocarbamidsäure-O-methylester und Methylmercaptan (S.). Bei der Zersetzung mit Kaliumäthylat entsteht BENDERS Salz $C_2H_5\cdot O\cdot COSK$ (S. 132) (S.); über den Verlauf dieser Reaktion vgl. auch: S., *B.* **8**, 1506; WALLACH, *B.* **13**, 530.

Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester $C_3H_6OS_2 = CO(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Methylrhodanid (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 169). Beim Erhitzen von Dithiokohlensäure-dimethylester-imid $HN:C(S\cdot CH_3)_2$ (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 56) oder aus Dithiokohlensäure-dimethylester-äthylimid $C_2H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ (DEL., *Bl.* [3] **29**, 59) mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade. — Kp: 168° (DEL.), 169° (SCH., G.). — Liefert mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° Harnstoff und Methylmercaptan (DEL., *Bl.* [3] **29**, 56, 59).

Dithiokohlensäure-O-äthylester, Äthylxanthogensäure, gewöhnlich kurz **Xanthogensäure** genannt $C_3H_6OS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff; aus den mit Äther gewaschenen und getrockneten Krystallen erhält man die freie Säure durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure bei 0° (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **36**, 25, 50; *Ann. d. Physik* **35**, 501; *Berzelius' Jahresberichte* **3**, 83; **16**, 302). — Eigentümlich riechendes Öl. Sehr wenig löslich in Wasser (Z.). Schwerer als Wasser (Z.). — Zerfällt schon bei 24° in Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Z.). Zersetzt kohlensaure Salze (Z.). Bei der Elektrolyse einer konz. Lösung des Kaliumsalzes entsteht Dixanthogen $[C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. **214**) (SCHALL, *C.* **1896** I, 588). Dieses wird auch bei der Einw. von Jod auf alkoholische Lösungen des Salzes erhalten (DESAINS, *A. ch.* [3] **20**, 498; vgl. Z., *A.* **55**, 304; RUPP, KRAUSS, *B.* **35**, 4157). Wird eine frisch bereitete Lösung von Alkaliäthylxanthogenat mit einem Cuprisalz versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Cuproäthylxanthogenat; daneben bildet sich Dixanthogen (BIILMANN, *B.* **35**, 2184; RAGG, *Ch. Z.* **32**, 630, 654, 677; vgl. DEBUS, *A.* **72**, 7): $2CuSO_4 + 4C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SK = 2C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SCu + [C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2 + 2K_2SO_4$. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Kaliumäthylxanthogenat in Äther entsteht je nach den Bedingungen das gemischte Anhydrid der Äthylxanthogensäure und Essigsäure $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$ (S. **213**) oder das „Anhydrid" der Äthylxanthogensäure $(C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S$ (S. **213**) (WILLCOX, *Am. Soc.* **28**, 1032). Festes Kaliumäthylxanthogenat wird von Chlorameisensäureester in heftiger Reaktion unter Bildung von $(C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S$ und anderen Produkten zersetzt (WI.; vgl. WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 443); WELDE (*J. pr.* [2] **15**, 45) erhielt aus Kaliumäthylxanthogenat in alkohol. Suspension (ohne Kühlung) und Chlorameisensäureester das „Anhydrid" der Äthylxanthogensäure $(C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S$; in gekühlter wäßr. Lösung entsteht dagegen Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäureanhydrid $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. **213**) (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 265). Thiophosgen reagiert mit Kaliumäthylxanthogenat in wäßr. oder acetonischer Lösung unter Bildung der Verbindung $(C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S)_2CS$ (?) (S. **225**) (WI.). Bei der Einw. von Phosgen in Toluol entsteht in reichlicher Menge $(C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S$ (WI.). Über die Umsetzung zwischen äthylxanthogensaurem Kalium und aromatischen Chlor- und Nitroverbindungen vgl. BLANKSMA, *R.* **20**, 408. Durch Erwärmen von Kaliumäthylxanthogenat mit aromatischen Imidchloriden in Benzol entstehen tief gefärbte Verbindungen des Typus $R\cdot CS\cdot NR'\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$, z. B. aus $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$ die Verbindung $C_6H_5\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ (JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 177; vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2470). Bei der Einw. von aromatischen Diazoverbindungen auf Kaliumäthylxanthogenat entstehen unter Stickstoffentwicklung Äthylxanthogensäurearylester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot R$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 179, 186).

$NH_4C_3H_5OS_2$. *B.* Bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak auf Dixanthogen $[C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. **214**), neben Monothiocarbamidsäure-O-äthylester (DEBUS, *A.* **72**, 8; vgl. ZEISE, *Ann. d. Physik* **35**, 510; *Berzelius' Jahresberichte* **16**, 305). Harnstoffähnliche Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (3. Aufl. dieses Handbuchs), unlöslich in Äther (D.). Zersetzt sich leicht unter Ammoniakverlust (D.). — $NaC_3H_5OS_2$. *B.* Aus Natriumäthylat und überschüssigem Schwefelkohlenstoff (HLASIWETZ, *A.* **122**, 87; LOEBISCH, LOOS, *M.* **2**, 377). Tafeln oder Nadeln (aus Wasser) (ZEISE). Bildungsgeschwindigkeit: MORO, *G.* **26** I, 495. Die bei der trocknen Destillation entstehenden Produkte sind dieselben wie beim Kaliumsalz (s. u.). — $KC_3H_5OS_2$. *Darst.* Man vermischt Schwefelkohlenstoff mit mäßig konz. alkoholischer Kalilauge in solchem Verhältnis, daß die Flüssigkeit neutral reagiert, läßt bei 0° krystallisieren, wäscht die abgepreßten Krystalle mit Äther und trocknet sie über Schwefelsäure (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **36**, 25; vgl. SACC, *A.* **51**, 346). Farblose oder schwach gelbliche Nadeln. D^{21}: 1,558 (CLARKE, *B.* **11**, 1505). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 5—6 Tln. Alkohol, sehr wenig löslich in Äther (Z.). Bildungsgeschwindigkeit: MORO, *G.* **26** I, 495. Das Salz liefert in trocknem Zustand bei der Destillation Schwefelkohlenstoff, Diäthylsulfid, Diäthyldisulfid, Kohlenoxysulfid und Kaliumcarbonat, in wasserhaltigem Zustand Schwefelkohlenstoff, Mercaptan, Alkohol, Diäthylsulfid, Diäthyldisulfid, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Kaliumcarbonat (FLEISCHER, HANKÓ, *B.* **10**, 1294). Eine Lösung des Salzes in absolutem Alkohol kann unzersetzt zur Trockne gedampft werden; durch kochendes Wasser tritt Zersetzung ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Kaliumtrithiocarbonat, -carbonat und -thiosulfat (Z., *Berzelius' Jahresberichte* **16**, 304; SACC). —

$CuC_3H_5OS_2$. *Darst.* Man fällt 100 ccm einer schwefelsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. Kupfersulfat in 1 Liter Wasser mit 100 ccm einer Lösung von 2 Mol.-Gew. äthylxanthogensaurem Natrium in 1 Liter Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser schwefelsäurefrei, extrahiert ihn darauf zur Entfernung gleichzeitig gebildeten Dixanthogens $[C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ erst mit 95%igem Alkohol, dann mit Tetrachlorkohlenstoff und trocknet ihn zunächst bei 50°, dann im Exsiccator über Schwefelsäure (RAGG, *Ch. Z.* **32**, 654; ZEISE, *Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik* **36**, 36; *Ann. d. Physik* **35**, 489, 493, 513; *Berzelius' Jahresberichte* **3**, 82; **16**, 306; PHIPSON, *C. r.* **84**, 1459). Gelbe Flocken. Unlöslich in Wasser (Z.), sehr wenig löslich in Alkohol (PH.); unlöslich in Schwefelkohlenstoff, in welchem das Salz indessen stark aufquillt (RAGG, *Ch. Z.* **32**, 654). Etwas löslich in konz. Ammoniak mit blauer Farbe (R.). Über quantitative Abscheidung von Kupfer als Cuproäthylxanthogenat vgl.: RUPP, KRAUSS, *B.* **35**, 4157; ODDO, *R. A. L.* [5] **12** I, 435. Über Verwendung zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs s. S. 206. — Calciumsalz. Gummiartige Masse (ZEISE, *Ann. d. Physik* **35**, 510; *Berzelius' Jahresberichte* **16**, 305). — $Ba(C_3H_5OS_2)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Bariumoxyd und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (Z., *Ann. d. Physik* **35**, 489, 508; *Berzelius' Jahresberichte* **16**, 304). Blättchen (aus Wasser). Leicht zersetzlich. — $Zn(C_3H_5OS_2)_2$. Körniger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **36**, 47; PHIPSON, *C. r.* **84**, 1460). Leicht löslich in Ammoniak (PH.). — $Hg(C_3H_5OS_2)_2$. Schuppen (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **36**, 45; HLASIWETZ, *A.* **122**, 91). — $Sn(C_3H_5OS_2)_2$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff (HL.). — $Pb(C_3H_5OS_2)_2$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **36**, 41; *Ann. d. Physik* **35**, 489, 511; *Berzelius' Jahresberichte* **16**, 305; COUËRBE, *A. ch.* [2] **61**, 248; LIEBIG, PELOUZE, *A.* **19**, 261; DEBUS, *A.* **72**, 2). Beim Erhitzen entstehen Schwefelkohlenstoff, Diäthylsulfid, Diäthyldisulfid und Kohlenoxysulfid (FLEISCHER, HANKÓ, *B.* **10**, 1294). — $As(C_3H_5OS_2)_3$. *B.* Aus Arsentrichlorid, Schwefelkohlenstoff und äthylxanthogensaurem Natrium (HLASIWETZ, *A.* **122**, 88). Tafeln. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. — $Sb(C_3H_5OS_2)_3$. *B.* Aus Antimonpentachlorid, Schwefelkohlenstoff und äthylxanthogensaurem Natrium (HL.). Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. — $Bi(C_3H_5OS_2)_3$. *B.* Aus Wismutchlorid, Schwefelkohlenstoff und äthylxanthogensaurem Natrium in der Wärme (HL.). Goldgelbe Blättchen und Tafeln. — $Cr(C_3H_5OS_2)_3$. *B.* Durch Kochen von Chromichlorid in Schwefelkohlenstoff mit äthylxanthogensaurem Natrium (HL.). Dunkelblaue Krystalle. Löslich in warmem Schwefelkohlenstoff. — $Fe(C_3H_5OS_2)_3$. *B.* Aus sublimiertem Eisenchlorid und äthylxanthogensaurem Natrium in Schwefelkohlenstoff (HL.). Schwarze Krystalle. Löslich in Schwefelkohlenstoff. — $Co(C_3H_5OS_2)_3$. Zur Zusammensetzung vgl. ROSENHEIM, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **41**, 233. *B.* Beim Kochen von Kobaltochlorid mit äthylxanthogensaurem Natrium in Schwefelkohlenstoff (HL.). Schwarzgrüne Nadeln. Löslich in warmem Schwefelkohlenstoff (HL.). Löslich in Ammoniak (PHIPSON). — $Ni(C_3H_5OS_2)_2$. Schwarze Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff) (HL.); braune Tafeln (aus Äther) (ROS., DAV.). Löslich in warmem Schwefelkohlenstoff mit grüngelber Farbe (HL.). Löslich in Ammoniak (PHIPSON). — $Pt(C_3H_5OS_2)_2$. *B.* Aus Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4 und Kaliumäthylxanthogenat in konz. wäßr. Lösung (RAMBERG, *Z. a. Ch.* **50**, 439). Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 129—130° (bei schnellem Erhitzen). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform.

Dithiokohlensäure-O-äthyl-S-methylester, Äthylxanthogensäure-methylester $C_4H_8OS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus äthylxanthogensaurem Kalium und Methyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] **8**, 116) oder methylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *J.* **1850**, 470). — Flüssigkeit von ätherartigem Geruch. Kp: 179° (CH.), 184° (SA.); $Kp_{748,4}$: 181,6—183,6° (korr.) (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 75). D^{11}: 1,123 (CH.); D^{18}: 1,129 (SA.); D_4^{5}: 1,11892 (N., SC.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (CH.). Molekularrefraktion: N., SC. — Wird von Kaliumäthylat in Methylmercaptan und BENDERS Salz $C_2H_5\cdot O\cdot COSK$ gespalten (SA.); über den Verlauf dieser Reaktion vgl. auch: SA., *B.* **8**, 1506; WALLACH, *B.* **13**, 530. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Methylmercaptan und Monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$ (SA.; CH., *A. ch.* [3] **35**, 468; *J.* **1851**, 513).

Dithiokohlensäure-O-methyl-S-äthylester, Methylxanthogensäure-äthylester $C_4H_8OS_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus methylxanthogensaurem Kalium $CH_3\cdot O\cdot CS_2K$ und Äthyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] **8**, 115). Bei der Einw. von 120 g Äthylbromid auf die aus 12 g Magnesium, 152 g Schwefelkohlenstoff und 500 ccm Methylalkohol erhaltene rote Lösung von $Mg(S\cdot CS\cdot O\cdot CH_3)_2$ (?) (FRY, *Am. Soc.* **28**, 797). — Flüssig. Kp: 184° (S.; F.). D^{18}: 1,12 (S.). — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Monothiocarbamidsäure-O-methylester und Äthylmercaptan (S.). Bei der Einw. von Kaliumäthylat auf eine alkoholische Lösung des Esters entsteht BENDERS Salz $C_2H_5\cdot O\cdot COSK$ (S.); über den Verlauf dieser Reaktion vgl. auch: S., *B.* **8**, 1506; WALLACH, *B.* **13**, 530.

Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester, Äthylxanthogensäure-äthylester $C_5H_{10}OS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Destillation von Dixanthogen $[C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ bei

200—210° (DESAINS, *A. ch.* [3] **20**, 502; *J.* **1847/48**, 690; DEBUS, *A.* **75**, 123; vgl. ZEISE, *A.* **55**, 309). Aus äthylxanthogensaurem Kalium in alkoholischer Lösung und Äthylchlorid (DEB., *A.* **75**, 127) oder besser Äthylbromid (SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 445). — Gelbliche Flüssigkeit von süßlichem Geschmack. Riecht nach Knoblauch (DEB.). Kp: 200° (DEB.; SA.); Kp_{743}: 198,6—200,1° (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 75). D^{19}: 1,085 (SA.); $D_4^{26,8}$: 1,07400 (N., SC.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Z.; DEB.). $n_D^{18,2}$: 1,5370 (WIEDEMANN, *J. pr.* [2] **6**, 454). Molekularrefraktion: N., SC. — Wird durch Wasser im Einschlußrohr bei 160° in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Mercaptan und Alkohol zerlegt (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **1**, 168). Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge entstehen Mercaptan und BENDERS Salz $C_2H_5\cdot O\cdot COSK$ (S. 132) (DEB., *A.* **75**, 128; SA.); über den Verlauf dieser Reaktion vgl. auch: SA., *B.* **8**, 1506; WALLACH, *B.* **13**, 530. Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung spaltet den Ester in Mercaptan und äthylxanthogensaures Kalium $C_2H_5\cdot O\cdot CS_2K$ (DEB., *A.* **75**, 126). Bei 24-stündigem Digerieren mit alkoholischem Ammoniak werden Monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$ und Mercaptan gebildet (DEB., *A.* **75**, 127; SCH., G., *B.* **1**, 168). Wäßr. Ammoniak wirkt in der Kälte nicht ein (DEB.), beim Erhitzen damit auf 120—140° im geschlossenen Rohr entstehen Alkohol, Mercaptan und Ammoniumrhodanid (SA., *J. pr.* [2] **6**, 446).

Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester $C_5H_{10}OS_2 = CO(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von Äthylrhodanid mit konz. Schwefelsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **1**, 166). Bei der Einw. von Phosgen auf Natriummercaptid in Äther unter Kühlung (SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 444). Beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat mit 2 Mol.-Gew. trocknem Natriummercaptid bei ca. 50° (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 464). Man erhitzt Dithiokohlensäure-diäthylesterimid $HN:C(S\cdot C_2H_5)_2$ (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 56) oder -methylimid $CH_3\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$ (DEL., *Bl.* [3] **29**, 59) mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade. Durch Zersetzen der Verbindung $CS_2 + 2AlBr_3 + 2C_2H_5Br$ (S. 207) mit Wasser (KONOWALOW, Ж. **30**, 21; *C.* **1898** II, 362). — Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch. Kp: 196° (SA.; DEL., *Bl.* [3] **29**, 56), 196—197° (SCH., G.). D^{19}: 1,085 (SA.); D^{23}: 1,084 (SCH., G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH., G.). $n_D^{18,2}$: 1,5237 (WIEDEMANN, *J. pr.* [2] **6**, 454). — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 160° zerfällt der Ester in Kohlendioxyd und Mercaptan (SCH., G.). Alkoholische Kalilauge bewirkt Spaltung in Kaliumcarbonat und Mercaptan (SCH., G.). Bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak entstehen Harnstoff und Mercaptan (SCH., G.).

Dithiokohlensäure-O-propylester, Propylxanthogensäure $C_4H_8OS_2 = C_3H_7\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Propylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxyd; durch Zersetzung seiner wäßr. Lösung mit verdünnter Salzsäure erhält man die freie Säure (SCALA, *G.* **17**, 79). — Sehr zersetzliches Öl. Unlöslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Gibt in wäßr. Lösung mit Schwermetallsalzen zum Teil gefärbte Niederschläge. Bei der Einw. von Jod in wäßr.-alkoholischer Lösung entsteht Bis-propylxanthogen $[C_3H_7\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. **214**).

Dithiokohlensäure-O-propyl-S-methylester, Propylxanthogensäure-methylester $C_5H_{10}OS_2 = C_3H_7\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Kaliumpropylxanthogenat und Methyljodid in Methylalkohol unter Rückfluß (SCALA, *G.* **17**, 81). — Unangenehm knoblauchartig riechendes Öl. $Kp_{748,93}$: 202,1—203,6° (korr.) (SC.). $D_4^{24,6}$: 1,08409 (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 76). Molekularrefraktion: N., SC.

Dithiokohlensäure-O-propyl-S-äthylester, Propylxanthogensäure-äthylester $C_6H_{12}OS_2 = C_3H_7\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kaliumpropylxanthogenat und Äthyljodid in Alkohol unter Rückfluß (SCALA, *G.* **17**, 82). — Knoblauchartig riechendes gelbes Öl. $Kp_{748,93}$: 215,6—217,6° (korr.) (SC.). $D_4^{26,1}$: 1,05054 (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 76). Molekularrefraktion: N., SC.

Dithiokohlensäure-O-isobutylester, Isobutylxanthogensäure $C_5H_{10}OS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Isobutylalkohol unter Kühlung (MYLIUS, *B.* **5**, 974). — $NaC_5H_9OS_2$. Gelblichweiße Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Äther-Alkohol. — $KC_5H_9OS_2$. Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). D^{15}: 1,37 (CLARKE, *B.* **11**, 1505). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlenoxyd, Isobutylsulfide und Kaliumsulfid (M.). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Salzes entsteht Bis-isobutylxanthogen $[C_4H_9\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. **214**) (M.).

Dithiokohlensäure-O-isobutyl-S-äthylester, Isobutylxanthogensäure-äthylester $C_7H_{14}OS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus isobutylxanthogensaurem Kalium und Äthyljodid bei 100° (MYLIUS, *B.* **5**, 975). — Unangenehm riechendes gelbes Öl. Kp: 227° bis 228°. D^{17}: 1,003.

Dithiokohlensäure-O.S-diisobutylester, Isobutylxanthogensäure-isobutylester $C_9H_{18}OS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Isobutyl-xanthogensäure-äthylester (s. o.) (MYLIUS, *B.* **5**, 975). — Kp: 247—250°. D^{12}: 1,009.

Dithiokohlensäure-O-akt.-amyl-S-äthylester, Akt.-Amyl-xanthogensäure-äthylester $C_8H_{16}OS_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. (Aus einem Amylalkohol von $[\alpha]_D$: $-4,45^0$ dargestellt; vgl. Bd. I, S. 386.) D_4^{20}: 1,0167. $[\alpha]_D$: $+6,32^0$ (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1781).

Dithiokohlensäure-O-äthyl-S-akt.-amylester, Äthylxanthogensäure-akt.-amylester $C_8H_{16}OS_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. (Aus einem Amylalkohol von $[\alpha]_D$: $-4,45^0$ dargestellt; vgl. Bd. I, S. 386.) D_4^{20}: 1,0184. $[\alpha]_D$: $+15,02^0$ (TSCHUGAJEW, *B.* **31**, 1781).

Dithiokohlensäure-O-isoamylester, Isoamylxanthogensäure $C_6H_{12}OS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot SH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, erhalten aus Isoamylalkohol, Kaliumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff (BALARD, *A. ch.* [3] **12**, 307; *A.* **52**, 313; ERDMANN, *J. pr.* [1] **31**, 4; *A.* **52**, 318), durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure (E.). — Unangenehm und durchdringend riechende Flüssigkeit. Etwas schwerer als Wasser (E.). — Ammoniumsalz. Prismen (aus Alkohol oder Äther). Zersetzlich (JOHNSON, *A.* **84**, 340). — $KC_6H_{11}OS_2$. Blaßgelbe Schuppen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (E.). Gibt mit Schwermetallsalzen Niederschläge (B.; E.). — $Pb(C_6H_{11}OS_2)_2$. Blättchen (J.).

Dithiokohlensäure-S-methyl-S'-isoamylester $C_7H_{14}OS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid $C_5H_{11} \cdot S \cdot COCl$ und Natriummercaptid (SCHÖNE, *J. pr.* [2] **32**, 244). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 140°. — Wird von alkoholischer Kalilauge in Kohlendioxyd, Methylmercaptan und Isoamylmercaptan zerlegt. Bei der Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak entstehen Harnstoff, Methylmercaptan und Isoamylmercaptan.

Dithiokohlensäure-O-isobutyl-S-isoamylester, Isobutylxanthogensäure-isoamylester $C_{10}H_{20}OS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus isobutylxanthogensaurem Kalium und Isoamyljodid bei 140° (MYLIUS, *B.* **5**, 975). — Kp: 265—270° (Zers.).

Dithiokohlensäure-O.S-diisoamylester, Isoamylxanthogensäure-isoamylester $C_{11}H_{22}OS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von O-Isoamyl-thiokohlensäure-disulfid $[C_5H_{11} \cdot O \cdot CS \cdot S-]_2$ (S. 214) (DESAINS, *A. ch.* [3] **20**, 507; *A.* **64**, 328). — Gelbe Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Kp: ca. 187°.

Dithiokohlensäure-S.S'-diisoamylester $C_{11}H_{22}OS_2 = CO[S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Isoamylrhodanid durch konz. Schwefelsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **1**, 169). — Öl. Kp: 281°.

Dithiokohlensäure-O-cetylester, Cetylxanthogensäure $C_{17}H_{34}OS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot O \cdot CS \cdot SH$. — $KC_{17}H_{33}OS_2$. *B.* Man versetzt eine gesättigte Lösung von Cetylalkohol in Schwefelkohlenstoff mit gepulvertem Kaliumhydroxyd (DE LA PROVOSTAYE, DESAINS, *C. r.* **15**, 593; *A.* **44**, 319). — Fettige Krystalle (aus Alkohol von 40 Vol.-Proz.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Wird von Salzsäure unter Bildung von Cetylalkohol zersetzt. — $Ba(C_{17}H_{33}OS_2)_2$.

Dithiokohlensäure-O-allylester, Allylxanthogensäure $C_4H_6OS_2 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot SH$. *B.* Die Alkalisalze entstehen bei Einw. von überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von Alkalihydroxyd in Allylalkohol unter Kühlung; aus ihren wäßr. Lösungen erhält man die freie Säure durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung mit einer Kältemischung (ODDO, DEL ROSSO, *G.* **39** I, 15). — Zersetzliches Öl. Schwerer als Wasser. — $NaC_4H_5OS_2$. Ähnelt dem Kaliumsalz (s. u.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $KC_4H_5OS_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit; löslich in Allylalkohol, ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Cuprosalz. Orangegelb. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $AgC_4H_5OS_2$. Hellgelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Wird durch Ammoniak reduziert. — $Zn(C_4H_5OS_2)_2$. Weißer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Ammoniak. — $Pb(C_4H_5OS_2)_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — $Co(C_4H_5OS_2)_3$. Braune Masse. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $Ni(C_4H_5OS_2)_2$. Metallglänzende, gelbe, rasch grünlich werdende Schuppen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Dithiokohlensäure-O-allyl-S-methylester, Allylxanthogensäure-methylester $C_5H_8OS_2 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Bei etwa 7-stündigem Erhitzen einer gesättigten Lösung des Kaliumsalzes der Allylxanthogensäure in Methylalkohol mit der entsprechenden Menge Methyljodid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (ODDO, DEL ROSSO, *G.* **39** I, 21). — Öl von knoblauchartigem Geruch. Kp: 200—203°. D^{24}: 1,1214.

Dithiokohlensäure-O-allyl-S-äthylester, Allylxanthogensäure-äthylester $C_6H_{10}OS_2 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Allylxanthogen-

säure und Äthyljodid in Alkohol (ODDO, DEL ROSSO, *G.* **39** I, 22). — Knoblauchartig riechendes Öl. Kp: 210—212°. D^{28}: 1,0690.

Dithiokohlensäure-O.S-diallylester, Allylxanthogensäure-allylester $C_7H_{10}OS_2$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen des Kaliumsalzes der Allylxanthogensäure in Allylalkohol mit Allyljodid (ODDO, DEL ROSSO, *G.* **39** I, 23). — Gelbbraunes nach Knoblauch riechendes Öl. Kp: 221—223°.

Cyclischer Äthylenester der Dithiokohlensäure $C_3H_4OS_2 = OC<\begin{matrix}S-CH_2\\ S-CH_2\end{matrix}$ s. Syst. No. 2738.

Äthylen-bis-äthylxanthogenat $C_8H_{14}O_2S_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äthylxanthogensaurem Kalium, Äthylenbromid und Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] **15**, 55). — Nadeln oder Tafeln (aus Äther). F: 42°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert mit 1 Mol-Gew. Kaliumhydroxyd in konz. alkoholischer Lösung BENDERs Salz $C_2H_5\cdot O\cdot COSK$ (S. 132) und Äthylenglykoltrithiocarbonat $S<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CS\end{matrix}>S$ (Syst. No. 2738), mit alkoholischem Ammoniak Monothiocarbamidsäure-O-äthylester und Äthylenglykoltrithiocarbonat (FRASSETTI, *B.* **38**, 488).

Dithiokohlensäure-O-glycerinester, „Glycerinxanthogensäure" $C_4H_8O_3S_2$ = $(HO)_2C_3H_5\cdot O\cdot CS\cdot SH$. Konnte nicht in freiem Zustand erhalten werden. — $NaC_4H_7O_3S_2$. *B.* Beim Erhitzen von getrocknetem Natriumglycerat $(HO)_2C_3H_5\cdot ONa$ mit Schwefelkohlenstoff auf 60° unter Druck (LÖBISCH, LOOS, *M.* **2**, 373). Es kann nicht durch Behandeln von Glycerin mit Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxyd erhalten werden. Orangegelbes glänzendes Harz. Schmilzt unter Schwefelkohlenstoff bei ca. 30°; im trocknen Zustande erweicht es bei 30° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, spurenweise löslich in Schwefelkohlenstoff. Löslich in Wasser, die Lösung trübt sich bald. Beim Verdunsten einer wäßr. Lösung des Salzes über Calciumchlorid hinterbleibt neben Soda ein gelber schwefelhaltiger Gummi, der sich nicht in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und verdünnten Säuren, wohl aber in verdünnten Alkalien löst. Absoluter Alkohol entfärbt das Salz und scheidet dann einen pulverigen Niederschlag ab. Die Lösung des Salzes in verdünnten Alkalien hält sich einige Tage; verdünnte Essigsäure, rascher verdünnte Mineralsäuren, scheiden Schwefel und Schwefelwasserstoff ab. Die wäßr. Lösung gibt mit Schwermetallsalzen gefärbte zersetzliche Niederschläge. — $NaC_4H_7O_3S_2 + C_2H_6O$. *B.* Aus der Alkoholverbindung des Natriumglycerates und Schwefelkohlenstoff. Hellgelbe zähflüssige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser; viel leichter zersetzlich als die alkoholfreie Verbindung. — $CuC_4H_7O_3S_2$. *B.* Durch Fällen einer wäßr. Lösung des Salzes $NaC_4H_7O_3S_2$ mit überschüssiger Kupfersulfatlösung. Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Zersetzt sich bei längerem Waschen mit Alkohol. Wird von konz. Schwefelsäure schon in der Kälte, von konz. Salzsäure oder Salpetersäure erst in der Wärme angegriffen.

Dithiokohlensäure-O-äthyl-S-acetolester, Äthylxanthogensäure-acetolester, „Xanthogen-aceton" $C_6H_{10}O_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloraceton und äthylxanthogensaurem Kalium (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 448). — Dunkelbraunes Öl. Unlöslich in Wasser.

Anhydride aus Dithiokohlensäure und Carbonsäuren.

Essigsäure-äthylxanthogensäure-anhydrid $C_5H_8O_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf eine gekühlte Suspension von Kaliumäthylxanthogenat in viel Äther (WILLCOX, *Am. Soc.* **28**, 1032). — Sehr unbeständiges Öl, das beim Erhitzen in Äthylacetat, Schwefelkohlenstoff und andere Produkte zerfällt.

Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid $C_6H_{10}O_3S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kaliumäthylxanthogenat in Wasser und Chlorameisensäureäthylester unter Kühlung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 265). — Hellgelbes Öl. Kp_{18}: 133°; Kp_{50}: 149°. D_4^{20}: 1,180. n_D: 1,527 (bei Zimmertemperatur).

O-Äthyl-thiokohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid, „Äthylxanthogensäureanhydrid" $C_6H_{10}O_2S_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man übergießt 3 Tle. Kaliumäthylxanthogenat, in absolutem Alkohol verteilt, allmählich mit 2 Tln. Chlorameisensäureäthylester (WELDE, *J. pr.* [2] **15**, 45). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Kalium-

äthylxanthogenat in Gegenwart von etwas Äther bei nicht zu tiefer Temperatur (WILLCOX, *Am. Soc.* **28**, 1032). Bei der Einw. von Chlorameisensäureester oder von Phosgen auf Kaliumäthylxanthogenat, neben anderen Produkten (WI.). — Goldgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 54° (WI.), 55° (WE.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol (WE.). — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Monothiocarbamidsäure-O-äthylester und Schwefelammonium (WE.). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen BENDERS Salz $C_2H_5\cdot O\cdot COSK$ und Kaliumäthylxanthogenat (WE.).

Persulfide aus Dithiokohlensäure-O-alkylestern.

O-Methyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-methylxanthogen $C_4H_6O_2S_4 = [CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von methylxanthogensaurem Kalium mit einer Lösung von Jod in Methylalkohol (DESAINS, *A. ch.* [3] **20**, 504; *J.* **1847/48**, 674). — Öl. — Bei der Destillation entsteht Methylxanthogensäuremethylester $CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 159; *J.* **1847/48**, 673; ZEISE, *A.* **62**, 375).

O-Äthyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-äthylxanthogen, „Dixanthogen" („Äthyldioxysulfocarbonat") $C_6H_{10}O_2S_4 = [C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf äthylxanthogensaures Kalium (DESAINS, *A. ch.* [3] **20**, 498; *J.* **1847/48**, 690) oder auf äthylxanthogensaures Blei (DEBUS, *A.* **72**, 4). Neben Cuproäthylxanthogenat beim Zusatz einer Cuprisalzlösung zu einer Lösung von äthylxanthogensaurem Alkali (BJILMANN, *B.* **35**, 2185; RAGG, *Ch. Z.* **32**, 654; vgl. COUERBE, *A. ch.* [2] **61**, 247; DEBUS, *A.* **72**, 7). — *Darst.* Man versetzt alkoholische Kalilauge mit Schwefelkohlenstoff bis zur neutralen Reaktion, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, versetzt mit etwas Kaliumjodid und leitet Chlor ein, bis die Flüssigkeit sich von ausgeschiedenem Jod zu bräunen beginnt; das als Öl abgeschiedene Persulfid wird mit Wasser gewaschen und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch (DEB., *A.* **82**, 261). — Tafeln oder Schuppen. F: 28° (DEB., *A.* **72**, 5; NASINI, SCALA, *G.* **17**, 75), 28—29° (B.), ca. 72° (R.). Kp: 112° (Zers.) (R.). D: 1,2905 (R.). $D_4^{24,8}$: 1,26043 (N., S.). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (DEB., *A.* **72**, 6), schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol (R.). Molekularrefraktion: N., S. — Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Äthylxanthogensäureäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$, Monothiokohlensäure-O.O'-diäthylester, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd und Schwefel (DEB., *A.* **75**, 123). Verbindet sich in Äther bei Gegenwart einer Spur Alkohol direkt mit Kalium oder Natrium zu äthylxanthogensaurem Salz (DRECHSEL, *Z.* **1865**, 583; R.). Alkoholisches Kali erzeugt Kaliumäthylxanthogenat, Kohlendioxyd und Schwefel (DEBUS, *A.* **75**, 122). Bei der Einw. von alkoholischem Kaliumhydrosulfid entweicht unter Schwefelabscheidung Schwefelwasserstoff, gelöst bleibt Kaliumäthylxanthogenat (DEB., *A.* **75**, 123). Sättigt man die alkoholische Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich Schwefel ab und die Lösung enthält Monothiocarbamidsäure-O-äthylester und äthylxanthogensaures Ammonium (DEB., *A.* **72**, 8). Analog entstehen bei der Einw. von Anilin N-Phenyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester und Äthylxanthogensäure; ein Teil der letzteren wird durch überschüssiges Anilin in Thiocarbanilid übergeführt (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 774).

O-Propyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-propylxanthogen $C_8H_{14}O_2S_4 = [C_3H_7\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Aus propylxanthogensaurem Kalium in wäßr. Lösung und alkoholischer Jodlösung (SCALA, *G.* **17**, 80). — Flüssig. $D_4^{26,3}$: 1,19661 (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 76). Molekularrefraktion: N., S. — Zersetzt sich gegen 150° (S.).

O-Isobutyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-isobutylxanthogen $C_{10}H_{18}O_2S_4 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Kaliumisobutylxanthogenat (MYLIUS, *B.* **5**, 976). — Schweres gelbes Öl. Erstarrt nicht bei —10°. — Natrium regeneriert aus dem Persulfid Natriumisobutylxanthogenat. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Ammoniak entstehen Schwefel, isobutylxanthogensaures Ammonium und Monothiocarbamidsäure-O-isobutylester; analog verläuft die Einw. von Anilin.

O-Isoamyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-isoamylxanthogen $C_{12}H_{22}O_2S_4 = [C_5H_{11}\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat (DESAINS, *A. ch.* [3] **20**, 505; *A.* **64**, 327; JOHNSON, *A.* **84**, 336). — Gelbes Öl. — Gibt bei der Destillation Isoamylxanthogensäureisoamylester $C_5H_{11}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_5H_{11}$ (D.). Bei der Einw. von wäßr. oder alkoholischem Ammoniak entstehen Monothiocarbamidsäure-O-isoamylester, isoamylxanthogensaures Ammonium und Schwefel (J.).

Kuppelungsprodukte aus Dithiokohlensäure bezw. Dithioorthokohlensäure und Halogenwasserstoffsäuren.

Dithiokohlensäure-S-äthylester-chlorid, Chlordithioameisensäure-äthylester $C_3H_5ClS_2 = ClCS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus frisch destilliertem Thiophosgen und Äthylmercaptan in Schwefelkohlenstoff (KLASON, *B.* **20**, 2384; vgl. v. BRAUN, *B.* **35**, 3377). — Gelbes Öl.

Riecht erstickend und lauchartig. Kp_{10}: 90—110° (geringe Zersetzung) (v. B.). D^{16}: 1,1408 (K.). Löslich in Alkohol (v. B.). — Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft (K.). Wird von Wasser langsam zersetzt (v. B.). Liefert bei der Einw. auf sekundäre Amine in ätherischer Lösung Dithiourethane (v. B., *B.* **35**, 3370).

Dithiokohlensäure-S-trichlormethylester-chlorid, Perchlor-dithioameisensäure-methylester $C_2Cl_4S_2 = ClCS\cdot S\cdot CCl_3$. *B.* Bei der Einw. des Lichts auf Thiophosgen (RATHKE, *A.* **167**, 205); ganz reines Thiophosgen scheint sich jedoch nicht umzusetzen (R., *B.* **21**, 2539; vgl. auch JAMES, *Soc.* **51**, 271). — Farblose Krystalle von beißendem Geruch (R., *B.* **21**, 2539). Hält sich an der Luft unverändert (R., *A.* **167**, 206). F: 114—115° (J.), 116° (R., *B.* **21**, 2539). Sublimiert in geschlossenen Gefäßen langsam (J.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (R., *A.* **167**, 206). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther (J.), sehr leicht in Schwefelkohlenstoff (R., *B.* **21**, 2539). — Wird beim Erhitzen im geschlossenen Rohr wieder in Thiophosgen verwandelt (R., *A.* **167**, 206). Alkoholische Kalilauge erzeugt Kaliumsulfid, Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat (R., *B.* **21**, 2544). Mit konz. wäßr. Ammoniak entstehen Ammoniumrhodanid und Ammoniumchlorid (R., *B.* **21**, 2543). Zerfällt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohr in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff (R., *B.* **21**, 2543). Beim Kochen mit Alkohol entstehen Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff (R., *B.* **21**, 2544). Beim Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. Anilin in Benzol-Lösung entstehen eine Verbindung $C_8H_5NCl_2S_2$ (Syst. No. 4271) und Anilinhydrochlorid, mit 6 Mol.-Gew. Anilin Phenylsenföl, Triphenylguanidin-hydrochlorid und Anilin-hydrochlorid (R., *B.* **21**, 2540).

Chlordithioameisensäure-unterchlorigsäure-anhydrid $CCl_2S_2 = ClCS\cdot SCl$. *B.* Aus Thiophosgen und Schwefel im geschlossenen Rohr bei 130—150° (KLASON, *B.* **20**, 2381). — Gelbes Öl. Siedet im Vakuum bei ca. 140°. — Chlor wirkt schon in der Kälte ein und erzeugt Perchlormethylmercaptan $CCl_3\cdot SCl$. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° entstehen Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür S_2Cl_2.

Dichlor-bis-äthylsulfon-methan $C_5H_{10}O_4Cl_2S_2 = CCl_2(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Durchleiten von Chlor durch eine wäßr. Lösung von Bis-äthylsulfon-methan (Bd. I, S. 593) (FROMM, *A.* **253**, 158). — Nadeln (aus Wasser). F: 98—99°.

Dithioorthokohlensäure-diäthylester-dibromid, Dibrom-bis-äthylthio-methan, Dibrommethylendimercaptan-diäthyläther $C_5H_{10}Br_2S_2 = CBr_2(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zers. der Verbindung $CS_2 + 2Br + AlBr_3 + C_2H_5Br$ (S. 207) mit Wasser (PLOTNIKOW, Ж. **34**, 703; *C.* **1903** I, 19). — Orangefarbene Krystalle. F: 68° (Zers.). Löslich in Äthylbromid und Alkohol, weniger in Äther. — Gibt mit 5%igem Ammoniak Dithiokohlensäurediäthylesterimid (S. 220).

Dibrom-bis-äthylsulfon-methan $C_5H_{10}O_4Br_2S_2 = CBr_2(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von Bis-äthylsulfon-methan (Bd. I, S. 593) mit Bromwasser (BAUMANN, *B.* **19**, 2811). — Nadeln (aus Wasser). F: 131° (B.; FROMM, *A.* **253**, 159), 134° (HOLMBERG, *B.* **40**, 1743). Verflüchtigt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter geringer Zersetzung (B.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (B.). — Leicht löslich in verdünnter Natronlauge unter Bromabspaltung (B.); beim Erwärmen entstehen Bis-äthylsulfon-methan und Schwefelsäure (F., *A.* **253**, 159). Mit Natriumthiophenolat $C_6H_5\cdot SNa$ in wäßr. Lösung entsteht das Sulfon $C_6H_5\cdot S\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$ (F., *A.* **253**, 164, 166).

Dibrom-bis-isobutylsulfon-methan $C_9H_{18}O_4Br_2S_2 = CBr_2[SO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Bis-isobutylsulfon-methan (Bd. I, S. 593) und Bromwasser (STUFFER, *B.* **23**, 3231). — Krystalle. F: 77—78°.

Tetrabromderivat des Dimethyldimethylentrisulfons (Bd. I, S. 594) $C_4H_6O_6Br_4S_3 = CH_3\cdot SO_2\cdot CBr_2\cdot SO_2\cdot CBr_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyldimethylentrisulfon und Bromwasser (BAUMANN, *B.* **23**, 1873). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Unlöslich in Wasser.

Dijod-bis-äthylsulfon-methan $C_5H_{10}O_4I_2S_2 = CI_2(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. des Sonnenlichts auf ein Gemenge von Bis-äthylsulfon-methan (Bd. I, S. 593) und Jod-Jodkalium-Lösung (FROMM, *A.* **253**, 161). Bei der Einw. von Jod auf das Dikaliumsalz des Bis-äthylsulfon-methans (BISCHOFF, SCHRÖTTER, *B.* **30**, 487). — Nadeln (aus Wasser). F: 176—177° (F.), 180° (B., SCH.). Schwer löslich in siedendem Wasser (F.). — Verwandelt bei der Einw. auf Natriummalonester denselben in Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester (Bd. II, S. 875), indem es selbst in Bis-äthylsulfon-methan übergeht (B., SCH., *B.* **30**, 488).

Dithiokohlensäureamid, Dithiocarbamidsäure (nebst Derivaten).

Dithiokohlensäureamid, Dithiocarbamidsäure, Aminodithioameisensäure $CH_3NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot SH$. *B.* Siehe das Ammoniumsalz. Die freie Säure erhält man aus einer konz. wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes, durch verdünnte Salzsäure und gleichzeitiges Abkühlen auf 0—10° (DEBUS, *A.* **73**, 27; MULDER, *A.* **168**, 232; vgl. ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 184; *Berzelius' Jahresberichte* **4**, 99). — Farblose Nadeln (M.). Reagiert sauer (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). — Die freie Säure zersetzt sich in Gegenwart von Wasser rasch unter Bildung von viel Rhodanwasserstoff (D.); beim Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht viel Ammoniumrhodanid (M., *J. pr.* [1] **103**, 179). Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie in Schwefelkohlenstoff und dithiocarbamidsaures Ammonium (MULDER, *A.* **168**, 233).

Salze. $NH_4CH_2NS_2$. *B.* Aus alkoholischem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, neben Ammoniumtrithiocarbonat und Ammoniumrhodanid (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 172, 176; *Berzelius' Jahresberichte* **4**, 97; vgl. DEBUS, *A.* **73**, 26). Durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr auf 100° bis 110° (INGHILLERI, *G.* **39** I, 635). — *Darst.* Man leitet in 600 Tle. 95%igen Alkohol das Ammoniak aus 150 Tln. Ammoniumchlorid und 300 Tln. Kalk, fügt 96 Tle. Schwefelkohlenstoff hinzu und läßt bei 30° krystallisieren (MULDER, *J. pr.* [1] **103**, 178; *A.* **168**, 232). Man läßt 50 g 10%iges alkoholisches Ammoniak mit 50 g 96%igem Alkohol und 12 g Schwefelkohlenstoff 8—10 Stunden stehen (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201). — Citronengelbe, etwas zerfließliche Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leichter in warmem Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Petroleum (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 173). Zersetzt sich oberhalb 50° (Z., *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 175). Zersetzt sich in wäßr. Lösung allmählich unter Bildung von Ammoniumrhodanid (Z., *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 180). Die alkoholische Lösung kann unter Luftabschluß mehrere Tage unverändert aufbewahrt werden (Z., *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 182); in Berührung mit Luft entstehen Schwefel (FLEISCHER, *B.* **9**, 991) und Ammoniumrhodanid (Z.). Die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag, der namentlich in Gegenwart von Säure rasch in das weiße Thiuramdisulfid $[H_2N\cdot CS\cdot S-]_2$ (S. 219) übergeht (Z., *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 175, 199; FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201); dieses entsteht auch bei der Einw. der Halogene (Z., *A.* **48**, 96; DEBUS, *A.* **73**, 27; KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 62). Wird durch Quecksilberoxyd unter Bildung von Ammoniumrhodanid leicht entschwefelt (FLEISCHER, *B.* **9**, 991). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von Kaliumsulfid, Kaliumrhodanid und Ammoniak (DEB., *A.* **73**, 27). Liefert bei der Einw. von 1 Mol. Alkylhalogenid die am Stickstoff nicht substituierten Dithiocarbamidsäureester $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot R$, bei der Einw. eines zweiten Mol. Salze der ebenfalls am Stickstoff nicht substituierten Dithiokohlensäure-S.S'-dialkylester-imide $HN:C(S\cdot R)(S\cdot R') + HHalg$ (DELÉPINE, *C. r.* **135**, 975). Einw. auf Aldehyde und Aceton: MULDER, *A.* **168**, 232.

$Cu(CH_2NS_2)_2$. Gelber pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (DEBUS, *A.* **73**, 31). — $Zn(CH_2NS_2)_2$. Pulveriger Niederschlag (DEB., *A.* **73**, 30). — $Pb(CH_2NS_2)_2$. Weißer Niederschlag (DEB., *A.* **73**, 29). — $Co(CH_2NS_2)_3$. *B.* Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und einem Kobaltosalz (DELÉPINE, *C. r.* **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 650). Schwarze Krystalle (aus wäßr. Aceton). Sehr leicht löslich in Aceton, weniger in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — $Co(CH_2NS_2)_3 + 2CH_3\cdot CO\cdot CH_3$. Dunkelgrüne, fast schwarze, an der Luft rasch verwitternde Krystalle (aus Aceton) (DEL., *C. r.* **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 650). — $Ni(CH_2NS_2)_2$. Grüne Nadeln. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln (DEL., *C. r.* **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 651).

Derivate vom Typus (X)(Y)N·CS·S(Z).

Dithiokohlensäure-cyanamid, Cyanamino-dithioameisensäure, N-Cyan-dithiocarbamidsäure, „Dithiocyansäure" $C_2H_2N_2S_2 = NC\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Beim Behandeln von Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff) $\begin{matrix} CS\cdot S\cdot S \\ \vdots \qquad \vdots \\ NH—C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) mit Kaliumhydroxyd in wäßr. oder alkoholischer Lösung wird das Kaliumsalz erhalten (FLEISCHER, *A.* **179**, 204). Entsteht neben Isopersulfocyansäure bei der Zersetzung von Rhodanwasserstoff in wäßr. oder mineralsaurer Lösung (KLASON, *J. pr.* [2] **38**, 368, 383; STOKES, CAIN, *Am. Soc.* **29**, 445). Das Kaliumsalz entsteht beim Hinzufügen von alkoholischer Kalilauge zu einer Lösung von Cyanamid und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 283). — *Darst.* Man übergießt 25 g Isopersulfocyansäure mit der Lösung von 19 g Kaliumhydroxyd in 23 g Wasser unter Kühlung, filtriert nach 10 Minuten vom Schwefel ab und versetzt das Filtrat zur Abscheidung des Kaliumsalzes mit Alkohol; aus der gekühlten Lösung des Kaliumsalzes wird die freie Säure durch Zusatz der berechneten Menge Salz-

säure ausgefällt (H., W., *A*. **331**, 283, 285). — Gelbe Nadeln. Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und scheidet sich daraus beim Abkühlen in kleinen Kügelchen ab; löslich in Alkohol (FLEISCHER, *A*. **179**, 214), leicht löslich in Amylalkohol (ST., C.). Löslich in Alkalien (F.). Nach FLEISCHER zeigen die kalt bereiteten Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol keine Rhodanreaktion, dieselbe tritt aber sofort beim Erhitzen ein. Nach STOKES, CAIN wird die wäßr. Lösung durch [illegible]rrisalze braunrot gefärbt, doch verblaßt die Färbung in einigen Minuten. Die Säure w[illegible]durch Persulfat, Wasserstoffsuperoxyd und durch Bromwasser sehr schnell unter Bild[illegible]eines gelben, pulverigen, in Wasser, Amylalkohol und Äther unlöslichen Körpers oxy[illegible] (ST., C.). Wird durch Mineralsäure leicht zersetzt (H., W.). Die Alkalisalze addie[illegible]Schwefelwasserstoff unter Bildung von trithioallophansaurem Alkali (s. u.) (H., W., *A*[illegible]1, 288; H., *B*. **42**, 4215; ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, *B*. **42**, 2926). Beim Erhitzen [illegible] Blei- oder Silbersalzes wird Metallsulfid abgespalten unter Bildung von Cyansenföl N[illegible]:CS (?) (s. u.) (H., W., *A*. **331**, 289).

Ein Ammoniumsalz scheint nicht zu existieren; beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure hinterbleibt die freie Säure; mischt man das Kaliumsalz mit Ammoniumchlorid, so scheidet sich beim Verdunsten in der Kälte zunächst Kaliumchlorid und dann Ammoniumrhodanid aus (F., *A*. **179**, 220). — $K_2C_2N_2S_2 + H_2O$. Monokline (KOCH, *A*. **179**, 211) Prismen. Verwittert an der Luft (F., *A*. **179**, 212). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (F.). Reagiert alkalisch (F.). Geht in wäßr. Lösung allmählich beim Stehen, schneller beim Kochen größtenteils in Kaliumrhodanid über; eine vollständigere Umwandlung wird durch Schmelzen des Salzes erreicht (F., *A*. **179**, 208). Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine dunkelbraunrote Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid schwach rosenrot wird, indem gleichzeitig ein gelber Niederschlag auftritt (F., *A*. **179**, 222). — $CuC_2N_2S_2$. Braunrotes Pulver. Wird von verdünnten Säuren *nicht angegriffen* (F., *A*. **179**, 216). — $Ag_2C_2N_2S_2$. Hellgelbes (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A*. **331**, 284) Pulver (FLEISCHER, *A*. **179**, 218). — $AgKC_2N_2S_2$. Blaßgelber Niederschlag; wird beim Waschen mit Wasser zersetzt (F., *A*. **179**, 219). — $BaC_2N_2S_2 + 2H_2O$. Rhombische (KOCH) Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F., *A*. **179**, 215). — $PbC_2N_2S_2$. Citronengelber pulveriger Niederschlag (F., *A*. **179**, 217).

Cyansenföl C_2N_2S (?) = NC·N:CS (?). *B*. Beim Erhitzen von N-cyan-dithiocarbamidsaurem Blei oder Silber (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A*. **331**, 269, 289). — Gelbliche Flüssigkeit, die sich allmählich zu einer festen gelben Masse polymerisiert. Zieht auf der Haut Blasen. — Vereinigt sich mit Ammoniak zu einer krystallinischen Verbindung. Mit Alkalien entsteht Alkalirhodanid.

Dithiokohlensäure-monothioureid, N-Thiocarbaminyl-dithiocarbamidsäure, Trithioallophansäure $C_2H_4N_2S_3$ = $H_2N·CS·NH·CS·SH$ bezw. $H_2N·CS·N:C(SH)_2$. *B*. Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine konz. wäßr. Lösung von N-cyan-dithiocarbamidsaurem Kalium (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A*. **331**, 288; H., *B*. **42**, 4215; ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, *B*. **42**, 2926; R., *B*. **42**, 4439); beim Digerieren von Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff) (Syst. No. 4445) mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte (R., L., G., *B*. **42**, 2927). — *Darst*. Man kocht zur Darstellung des Kaliumsalzes 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff unter Durchleiten von Luft bis zur tiefgelben Färbung und sättigt dann unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff (R., L., G., *B*. **42**, 2927). Mineralsäuren setzen aus dem Kaliumsalz die Säure in Freiheit. — Gelbe, wenig haltbare Nadeln (H., W.). Löst sich im reinen Zustand farblos in Äther (R., L., G.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure Isopersulfocyansäure und Schwefelwasserstoff (R., L., G.). — $KC_2H_3N_2S_3 + H_2O$. Gelbe prismatische Krystalle (R., L., G.; H., W.). Leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit (R., L., G.). — $Cu(C_2H_3N_2S_3)_2$. Rotbraun, amorph (R., L., G.; H., W.). — Silbersalz. Gelb (H., W.).

Dithiokohlensäure-methylester-amid, Dithiocarbamidsäure-methylester $C_2H_5NS_2 = H_2N·CS·S·CH_3$. *B*. Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und Methyljodid in alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *C. r*. **135**, 975; *Bl*. [3] **29**, 52; v. BRAUN, *B*. **35**, 3380). — Krystallinisches, im frischen Zustand geruchloses Pulver (aus Äther + Petroläther). F: 40—42° (D.), 42° (v. B.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich (D.). — Zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck vollständig (D.; v. B.).

N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_4H_7ONS_2 = CH_3·CO·NH·CS·S·CH_3$ bezw. $CH_3·CO·N:C(S·CH_3)·SH$. *B*. Aus Methylrhodanid und Thioessigsäure durch Erhitzen (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc*. **23**, 290). Aus Dithiocarbamidsäuremethylester und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (DELÉPINE, *Bl*. [3] **29**, 50, 51). Aus Dithiokohlen-

säure-S.S'-dimethylester-imid-Hydrojodid $HN:C(S\cdot CH_3)_2 + HI$ und Essigsäureanhydrid bei 100° (D., *Bl.* [3] **29**, 57). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 119° (WH., M.; D.). Löslich in verdünnten Alkalien (WH., M.; D.). Gibt in alkalischer Lösung nur mit Jod einen Niederschlag von Disulfid, nicht mit Ferrisalzen und mit salpetriger Säure (D.).

N-Isovaleryl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_7H_{13}ONS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot SH$. *B.* Aus Isovalerylchlorid und Dithiocarbamidsäuremethylester (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 51). — Gelbe Nadeln. F: 87°.

N-Thiocarbaminyl-dithiocarbamidsäure-methylester, Trithioallophansäure-methylester $C_3H_6N_2S_3 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus trithioallophansaurem Kalium und Methyljodid in alkoholischer Lösung (ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, *B.* **42**, 2929). — Gelblichweiße Blättchen (aus Alkohol). F: 164°.

Dithiokohlensäure-äthylester-amid, Dithiocarbamidsäure-äthylester, Dithiourethan $C_3H_7NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Äthylrhodanid (JEANJEAN, *J.* **1866**, 501); das Einleiten von Schwefelwasserstoff muß unter dem Druck einer Wassersäule von sechs Fuß Höhe und bei 100° erfolgen (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] **10**, 29). Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und Äthyljodid in alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **135**, 975; *Bl.* [3] **29**, 49, 52). — Würfel oder Blätter (aus Äther) von unangenehmem Geruche. F: 41—42° (S., C.), 42° (D.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (S., C.). — Zersetzt sich beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff, Äthylrhodanid, Schwefelkohlenstoff und hauptsächlich Mercaptan (D.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in Mercaptan und Ammoniumrhodanid (S., C.). Analog wirkt Kaliumäthylat (S., C.). Gibt mit Mercurichlorid, Silbernitrat, Kupfersulfat und Thallooxyd weiße Niederschläge (S., C.). Wird durch primäre und sekundäre Amine in Mercaptan und das Rhodanid des Amins gespalten (D.). Liefert bei der Einw. von Säureanhydriden und -chloriden Acyldithiourethane (D.). Geht durch Einw. von 1 Mol. Alkylhalogenid $R\cdot Halg$ in ein halogenwasserstoffsaures Salz von Dithiokohlensäure-S.S'-dialkylester-imid $HN:C(S\cdot R)\cdot S\cdot C_2H_5 + HHalg$ über (D., *Bl.* [3] **29**, 53; vgl. J.).

N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-äthylester $C_5H_9ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot SH$. *B.* Durch wochenlanges Stehenlassen (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 290) oder kurzes Erwärmen von Thioessigsäure mit Äthylrhodanid (CHANLAROW, *B.* **15**, 1987). Aus Essigsäureanhydrid und Dithiourethan auf dem Wasserbade (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 51). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (CH.), 123° (WH., M.; D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (CH.). Reagiert schwach sauer; löst sich leicht in kaltem Barytwasser und wird aus der Lösung durch Säuren gefällt (CH.). — Zerfällt bei der Destillation in Thioessigsäure und Äthylrhodanid (CH.). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Mercaptan, Rhodanwasserstoff und Essigsäure (CH.). Bei nicht zu langem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird Dithiourethan gebildet (CH.).

N-Thiocarbaminyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, N-Thiocarbaminyl-dithiourethan, Trithioallophansäure-äthylester $C_4H_8N_2S_3 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus trithioallophansaurem Kalium und Äthyljodid in alkoholischer Lösung (ROSENHEIM, LEVY, GRÜNBAUM, *B.* **42**, 2929). — Gelblichweiße Blättchen. F: 174°.

Dithiokohlensäure-propylester-amid, Dithiocarbamidsäure-propylester $C_4H_9NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyljodid und dithiocarbamidsaurem Ammonium in alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **135**, 975; *Bl.* [3] **29**, 49, 52). Durch Einleiten von H_2S unter Druck in Propylrhodanid bei 100° (BOGERT, *Am. Soc.* **25**, 290). — Monokline (ROGERS, *Am. Soc.* **25**, 290) Prismen. F: 57° (B.), 58° (D.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkoholen, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und heißem Petroläther (B.).

N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-propylester $C_6H_{11}ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylrhodanid und Thioessigsäure (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 291). — Gelbe Platten oder Prismen (aus Alkohol). F: 78°.

Dithiokohlensäure-isopropylester-amid, Dithiocarbamidsäure-isopropylester $C_4H_9NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Isopropylrhodanid unter Druck bei 100° (GERLICH, *A.* **178**, 82). Aus Isopropyljodid und dithiocarbamidsaurem Ammonium in alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **135**, 975; *Bl.* [3] **29**, 49, 52). — Blättchen (aus Alkohol und Äther) (G.; D.). F: 97°.

N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-tert.-butylester $C_7H_{13}ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Thioessigsäure auf tert.-Butylrhodanid in Benzol-Lösung auf dem Wasserbade (WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* **24**, 684). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 112—113°. Leicht löslich in Natronlauge.

Dithiokohlensäure-isoamylester-amid, Dithiocarbamidsäure-isoamylester $C_6H_{13}NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Druck in Isoamylrhodanid bei 100° (BOGERT, *Am. Soc.* **25**, 290). — Säulen (aus

Petroläther + Schwefelkohlenstoff). F: 51,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Petroläther, sehr wenig in heißem Wasser.

N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-isoamylester $C_8H_{15}ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylrhodanid und Thioessigsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 193). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 84°. — Liefert mit Natriumäthylat und Isoamylbromid in alkoholischer Lösung Dithiokohlensäure-S.S'-diisoamylester-acetylimid (S. **221**).

Dithiokohlensäure-n-heptylester-amid, Dithiocarbamidsäure-n-heptylester $C_8H_{17}NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Druck in n-Heptylrhodanid bei 100° (BOGERT, *Am. Soc.* **25**, 290). — Prismen (aus Petroläther + Schwefelkohlenstoff). F: 65°. Leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther.

N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-cetylester $C_{19}H_{37}ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_{16}H_{33}$. *B.* Aus Cetylrhodanid und Thioessigsäure bei 100° (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 291). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. — Natriumsalz. Dünne Platten.

Dithiokohlensäure-allylester-amid, Dithiocarbamidsäure-allylester $C_4H_7NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Man schüttelt dithiocarbamidsaures Ammonium mit einer alkoholischen Lösung von Allyljodid in der Kälte (v. BRAUN, *B.* **35**, 3381). — F: 32°.

Bis-dithiocarbamidsäure-äthylenester, Äthylen-bis-dithiocarbamat $C_4H_8N_2S_4 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Thiobenzoesäure und Äthylenrhodanid in Benzol auf dem Wasserbade (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 444). — Blaßgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 188—189° (unscharf). — Wird durch Alkali leicht in Äthylendimercaptan und Rhodanwasserstoffsäure zerlegt.

Bis-dithiocarbamidsäure-methylenester, Methylen-bis-dithiocarbamat $C_3H_6N_2S_4 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Methylendirhodanid und Thiobenzoesäure in Benzol auf dem Wasserbade (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 442). — Blaßgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 166° (Zers.). — Wird durch Alkali in Methylendimercaptan und Rhodanwasserstoffsäure zerlegt.

Monothiocarbamidsäure-dithiocarbamidsäure-anhydrid, Thiuramsulfid $C_2H_4N_2S_3 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_2H_2N_2S_3$. *Darst.* Man läßt ein Gemisch von 20 g Schwefelkohlenstoff, 2 g Campher und 40 g wäßr. Ammoniak im verschlossenen Gefäße an einem kühlen Orte stehen, bis keine Krystalle mehr abgeschieden werden, läßt die Krystalle an der Luft liegen, bis sie fast farblos geworden sind, löst sie dann in möglichst wenig Wasser und verdunstet die Lösung im Exsiccator über Ätzkalk (HLASIWETZ, KACHLER, A. **166**, 138). Schiefprismatische (DITSCHEINER), hygroskopische Krystalle. Sehr zersetzlich. Die wäßr. Lösung wird durch Salzsäure in der Kälte nicht verändert; beim Erhitzen entstehen H_2S, CS_2, Schwefel und Ammoniumrhodanid. Gibt mit Blei- und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. Durch saure Eisenchloridlösung entsteht Thiuramdisulfid (s. u.) neben Ammoniumrhodanid und Ammoniumchlorid. — $CuC_2H_2N_2S_3$. Kanariengelber Niederschlag. Wird durch H_2S nicht angegriffen.

Bis-[monothiocarbaminyl]-disulfid, Thiuramdisulfid $C_2H_4N_2S_4 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von saurer Eisenchloridlösung auf das Ammoniumsalz des Thiuramsulfids (s. o.) (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* **166**, 141). Bei der Behandlung von dithiocarbamidsaurem Ammonium in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid, namentlich in Gegenwart von Säure (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 175, 199). Aus dithiocarbamidsaurem Ammonium durch Chlorwasser (Z., *A.* **48**, 96), Chlor, Brom oder Jod (DEBUS, *A.* **73**, 27). Man versetzt eine gesättigte wäßr. Lösung von Kaliumrhodanid unter Kühlung mit konz. Salzsäure oder mäßig konz. Schwefelsäure; Einleiten von Schwefelwasserstoff begünstigt die Reaktion (KLASON, *J. pr.* [2] **36**, 59, 61). — *Darst.* Man tröpfelt unter Umschütteln sehr verdünnte Eisenchlorid-Lösung in die mit 100 ccm 10%iger Salzsäure versetzte Lösung von 30 g dithiocarbamidsaurem Ammonium in $1^1/_2$ Liter Wasser (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201). — Stark elektrische (KL.) Blättchen (aus Aceton + Chloroform) (FRE., BA.). Erweicht gegen 150°, zersetzt sich bei 153° (FRE., BA.; FROMM, *B.* **42**, 1954). Unlöslich in Wasser, Chloroform und Äther (FRE., BA.); löslich in siedendem Alkohol unter partieller Zersetzung, ziemlich leicht löslich in Aceton (FRE., BA.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 145° zum Teil unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel und Ammoniumrhodanid (FRE., BA.). Bei der trocknen Destillation entstehen unter anderem Schwefelkohlenstoff und Ammoniumrhodanid (KL., *J. pr.* [2] **36**, 62). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Ammoniumrhodanid (HL., KA.; KL.). Wird von alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Kaliumrhodanid und Schwefelkalium aufgenommen

(Z.); Thiuramdisulfid löst sich in einer gut gekühlten Lösung von Natrium in Alkohol unter Bildung eines unbeständigen Natriumsalzes $[NaS\cdot C(:NH)\cdot S-]_2$ (v. BRAUN, *B.* **35**, 826). Durch Einw. von Jod auf die alkoholische Lösung des Natriumsalzes entstehen Schwefel und Rhodanwasserstoffsäure (v. BR., *B.* **35**, 829). Thiuramdisulfid gibt mit Anilin bei 40° Schwefelwasserstoff, Rhodanwasserstoff, Ammoniak, Schwefel, Diphenylthioharnstoff und Phenylthioharnstoff (KL.; FROMM, *B.* **42**, 1955); mit Phenylhydrazin gibt es NH_3, H_2S, Schwefel, Phenylthiosemicarbazid und Diphenylthiocarbazid (FRO.).

Derivate vom Typus $(X)N:C<^{S(Y)}_{S(Z)}$.

Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-imid $C_3H_7NS_2 = HN:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dithiocarbamidsäuremethylester und Methyljodid in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels entsteht das Hydrojodid, aus dem durch Alkalien die Base in Freiheit gesetzt wird (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 55). — Öl. D^0: 1,18. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform (D., *C. r.* **135**, 976). — Schwärzt sich im Laufe einiger Tage unter Abscheidung von Krystallen des Trithiocyanursäuretrimethylesters (D., *Bl.* [3] **29**, 55). Zerfällt beim Erhitzen auf 80—100° in Methylmercaptan und Trithiocyanursäuretrimethylester (D., *Bl.* [3] **29**, 55). Spaltet sich bei längerer Berührung mit Alkalien unter Bildung von Dimethyldisulfid, Alkalicyanid, -carbonat und -methylmercaptid und Ammoniak (D., *Bl.* [3] **29**, 55). Bildet eine intensiv blaugefärbte, sehr unbeständige Nitrosoverbindung (D., *Bl.* [3] **29**, 57). — $C_3H_7NS_2 + HI$. Farblose Prismen. F: 130° (unscharf) (D., *Bl.* [3] **29**, 54). Löslich in kaltem Wasser und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol (D., *Bl.* [3] **29**, 54). Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 140° (D., *Bl.* [3] **29**, 54). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 100° entsteht Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid bei 100° entsteht N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-methylester (D., *Bl.* [3] **29**, 57).

Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-[acetyl-imid] $C_5H_9ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-methylester, Natriumäthylat und Methyljodid in alkoholischer Lösung bei 0° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 192; vgl. WH., *Am.* **27**, 278). — Hellgelbes Öl. Kp_{20}: 142—144°.

Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-ureid $C_4H_8ON_2S_2 = H_2N\cdot CO\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-[cyan-imid] (s. u.) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 288). — Weiße sternförmige Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 217°, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Wasser und Essigsäure, sonst schwer löslich. Löslich in Alkalien. — Gibt mit Silbernitrat und mit Mercurichlorid weiße Niederschläge.

Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-[cyan-imid] $C_4H_6N_2S_2 = NC\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N-cyan-dithiocarbamidsaurem Silber oder Kalium und Methyljodid (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 285). — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 57°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln. — Nicht unzersetzt destillierbar. Bei der Zersetzung durch Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 200° entsteht Methylmercaptan, aber kein Methylamin. Wird der Ester mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, so entsteht Dithiokohlensäure-dimethylester-ureid (s. o.).

Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester-imid $C_5H_{11}NS_2 = HN:C(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dithioorthokohlensäurediäthylesterdibromid (S. 215) und 5%igem Ammoniak (PLOTNIKOW, Ж. **34**, 705; *C.* **1903** I, 19). Das Hydrojodid entsteht aus Dithiourethan und Äthyljodid in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 54). — Farblose Nadeln. F: 33° (P.). — Spaltet sich beim Erhitzen in Äthylrhodanid und Mercaptan (D.). Bei längerer Einw. von Alkali entstehen Diäthyldisulfid, Alkalicyanid, Alkalicarbonat, Alkalimercaptid und Ammoniak (D.). — $C_5H_{11}NS_2 + HI$. Farblose Prismen. F: 80—90° (D.). Löslich in kaltem Wasser und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol (D.). Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 130—140° (D.). Beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad entsteht Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester (D., *Bl.* [3] **29**, 56).

Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester-[acetyl-imid] $C_7H_{13}ONS_2 = CH_3\cdot CO\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-äthylester durch Äthylbromid und Natrium in alkoholischer Lösung (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 290). — Farbloses Öl. Kp_{14}: 142°.

Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester-[cyan-imid] $C_6H_{10}N_2S_2 = NC\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 271, 287. — *B.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz der N-Cyan-dithiocarbamidsäure (S. 216) und Äthylbromid bei 100° (FLEISCHER, *A.* **179**, 222). — Dickliche Flüssigkeit. — Zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Diäthyldisulfid.

Dithiokohlensäure-S.S'-diisoamylester-[acetyl-imid] $C_{13}H_{25}ONS_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot N$: $C[S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus N-Acetyl-dithiocarbamidsäure-isoamylester, Isoamylbromid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 193). — Öl. Kp_{20}: 198—200°.

S.S'-Dimethyl-isothiuramdisulfid $C_4H_8N_2S_4$ = $[HN:C(S \cdot CH_3) \cdot S—]_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Lösung von Thiuramdisulfid in alkoholischer Natriumäthylatlösung (v. BRAUN, *B.* **35**, 827). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 85° (v. B., *B.* **35**, 828). — Wird beim Erhitzen im Druckrohr mit oder ohne Schwefelkohlenstoff in Rhodanwasserstoff und Dimethyldisulfid gespalten; wird durch Kaliumpermanganat auch in der Kälte bei großer Verdünnung völlig zerstört (v. B., *B.* **36**, 2267). Liefert mit Säuren Methylmercaptan (v. B., *B.* **35**, 828).

Dithiokohlensäurehydrazid.

Dithiokohlensäure-monohydrazid, Hydrazin-dithiocarbonsäure, „Dithiocarbazinsäure" $CH_4N_2S_2$ = $H_2N \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in 1 Mol.-Gew. reinen Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 58; *J. pr.* [2] **52**, 486). Nicht in freiem Zustande bekannt. — $N_2H_4 + CH_4N_2S_2$. Prismen. Im zugeschmolzenen Gefäß haltbar (STOLLÉ, BOWLES, *B.* **41**, 1099). F: 124° (Zers.) (C., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (C., H.). Die wäßr. Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen oder bei Einw. von Bleioxyd, unter Bildung von H_2S (C., H.; ST., B.), NH_3, Schwefel, Thiocarbohydrazid und der Verbindung $\begin{matrix} N = C(SH) \\ | \\ N = C(SH) \end{matrix} \!\!> S$ (Syst. No. 4560) (ST., B.). Wird durch Säuren in CS_2 und N_2H_4 gespalten (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 486). Mit Benzaldehyd entsteht Benzalazin (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 486). — $AgCH_3N_2S_2$. Hellgelber pulveriger Niederschlag (C., H.).

Trithiokohlensäure und Tetrathioorthokohlensäure bezw. ihre Derivate.

Trithiokohlensäure CH_2S_3 = $CS(SH)_2$. *B.* Die Alkalisalze dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf wäßrige Lösungen der Alkalisulfide unter Luftabschluß bei 30° (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **6**, 444, 446), sowie neben kohlensaurem Salz beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in wäßrigen Alkalien (BERZELIUS, *Gilberts Annalen der Physik* **48**, 159; Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. I [Leipzig 1856], S. 885). Die freie Säure erhält man durch Zersetzung der festen Salze mit Mineralsäuren (ZEISE, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 108; BERZ., *Ann. d. Physik* **6**, 448). — *Darst.* Man schüttelt Calciumhydrosulfid, CS_2 und Wasser unter Luftabschluß und versetzt die erhaltene rote Lösung in kleinen Portionen mit CS_2 und Calciumhydroxyd, bis das Ausbleiben einer schwarzen Fällung mit Bleiacetat die Abwesenheit von Polysulfiden anzeigt; die so bereitete Lösung von Calciumtrithiocarbonat trägt man unter Kühlung mit einer Kältemischung in konz. Salzsäure ein. Nach einiger Zeit trennt man das ausgeschiedene Öl ab und trocknet es unter Kühlung mit einer Kältemischung im Vakuum zunächst über Chlorcalcium, dann über Phosphorpentoxyd (O'DONOGHUE, KAHAN, *Soc.* **89**, 1815).

Schweres rotes Öl von stechendem Geruch. Erstarrt in flüssiger Luft (O'D., K.). Schwerer als Wasser (Z.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol und flüssigem Ammoniak, unlöslich in Wasser (O'D., K.); die Lösungen zersetzen sich sehr rasch, am haltbarsten sind die Lösungen in Äther und Chloroform (O'D., K.). Löst Schwefel (O'D., K.). — Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck bei 20—30° unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefel (O'D., K.). Wird durch reines und salzsäurehaltiges Wasser rasch zersetzt (Z.; O'D., K.). Kann unter konz. Salzsäure in der Kälte einige Tage aufbewahrt werden (O'D., K.). Zersetzt Kaliumcarbonat und Bariumcarbonat unter Bildung von trithiokohlensauren Salzen (Z.).

Salze. Die konz. Lösungen der Alkali- und Erdalkalitrithiocarbonate sind orangefarben und schmecken hepatisch und brennend pfefferartig (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **6**, 448). Die Alkalisalze halten sich in konz. wäßr. Lösung; die verdünnten Lösungen absorbieren an der Luft rasch Sauerstoff und scheiden Schwefel ab (BERZ., *Ann. d. Physik* **6**, 450). Die Alkalitrithiocarbonate zersetzen sich beim Kochen der wäßr. Lösung in sauerstofffreier Atmosphäre zunächst nach dem Schema: $Me_2CS_3 = Me_2S + CS_2$, sekundär tritt Hydrolyse ein nach dem Schema: $Me_2S + 2H_2O = 2MeOH + H_2S$; in sauerstoffhaltiger Atmosphäre verläuft die Reaktion nach der Gleichung: $2Me_2CS_3 + 2H_2O + 4O = Me_2CO_3 + Me_2S_2O_3 + CS_2 + 2H_2S$. In Kohlendioxyd-Atmosphäre tritt zunächst die allgemeine Reaktion $Me_2CS_3 = Me_2S + CS_2$, dann die folgende Spaltung: $Me_2S + CO_2 + H_2O = Me_2CO_3 + H_2S$ ein (TARUGI,

Magri, *G.* **39** I, 406). In den Lösungen schwerer Metalle bilden die Alkalisalze charakteristisch gefärbte Niederschläge (Zeise; Berz., *Ann. d. Physik* **6**, 454). Nitroprussidnatrium erzeugt eine tiefrote Färbung (Oppenheim, *J. pr.* [1] **81**, 307). — Verwendung der Salze als Lösungsmittel zum Färben mit Schwefelfarbstoffen: Cassella & Co., D. R. P. 117732; *C.* **1901** I, 546. Die Lösungen der Alkalisalze werden zur Bekämpfung der Reblaus verwandt; vgl. darüber z. B.: Mouillefer, *C. r.* **79**, 645; Dumas, *C. r.* **80**, 1048.

Ammoniumsalz („rotwerdendes Salz" von Zeise). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff unter Luftabschluß (Zeise, *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 100, 106; *Berzelius' Jahresberichte* **4**, 96) bei 30—40° (Debus, *A.* **73**, 26). Entsteht in Lösung aus Schwefelkohlenstoff, gesättigtem Schwefelammonium und Ammoniak (unter Zusatz von etwas fettem Öl) (Gélis, *Journ. Pharm. Chim.* [3] **39**, 95; *J.* **1861**, 341). Gelbe federförmige Krystalle, die an der Luft rasch Wasser anziehen und dabei rot werden (Zeise). Läßt sich unzersetzt sublimieren (Z., *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 111). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther (Z.). Die ca. 10%ige wäßr. Lösung ist rot (Z.). Geht beim Eindampfen in ätzalkalischer (Z., *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 110) oder ammoniakalischer (G.) Lösung in Rhodanid über. Beim Digerieren mit Alkohol unter Luftabschluß entstehen Schwefelwasserstoff und dithiocarbamidsaures Ammonium (Z., *Schweiggers Journal f. Chemie u. Physik* **41**, 111). — Na_2CS_3. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Wasser in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, neben Kohlenoxyd und Wasserstoff (Taylor, *Chem. N.* **45**, 125). Aus Trithiokohlensäure und Natriumäthylat (O'Donoghue, Kahan, *Soc.* **89**, 1817). Gelber krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Berzelius, *Ann. d. Physik* **6**, 451; O'D., K.). Wird aus der konz. wäßr. Lösung durch Alkohol als rotes Öl gefällt (Husemann, *A.* **123**, 67). Die wäßr. Lösung löst 1 Äquivalent Schwefel unter Bildung der Verbindung Na_2CS_4 (Gélis, *C. r.* **81**, 283). Das wasserfreie Salz zerfällt beim Glühen unter Luftabschluß in Natriumtrisulfid und Kohle (Berz., *Ann. d. Physik* **6**, 447; Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. III [Leipzig 1856], S. 82). — K_2CS_3. *B.* Aus Trithiokohlensäure und alkoholischer Kalilauge (O'D., K.). Beim Erwärmen einer wäßr. Kaliumcarbonatlösung mit Schwefelkohlenstoff auf 55—60° (Sestini, *G.* **12**, 478). *Darst.* Man sättigt die Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 300 g Wasser mit Schwefelwasserstoff, fügt 100 g Kaliumhydroxyd hinzu und schüttelt das Gemisch bei 40° mit 130 g Schwefelkohlenstoff; auf Zusatz von $^1/_2$ Liter 95%igem Alkohol scheidet sich eine rote Flüssigkeit ab, die 75% Kaliumtrithiocarbonat enthält (Přibram, Glücksmann, *M.* **13**, 625). Man sättigt absolut-alkoholische Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, versetzt mit Schwefelkohlenstoff, filtriert und wäscht mit Alkohol (Holmberg, *J. pr.* [2] **71**, 294; **73**, 244; vgl. dagegen Biilmann, Studier over organiske Svovlforbindelser, Dissert. [Kopenhagen 1904], S. 31 ff.; *A.* **348**, 142). Darstellung des Salzes im großen: Vincent, *A. ch.* [5] **22**, 544. Gelber, krystallinischer, sehr hygroskopischer Niederschlag. Verliert nach Berzelius (*Ann. d. Physik* **6**, 450) zwischen 60° und 80° Krystallwasser. Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol (Berz., *Ann. d. Physik* **6**, 451); leicht löslich in flüssigem Ammoniak (O'D., K.). Dichte der wäßr. Lösungen: V. Die wäßr. Lösung löst 1 Äquivalent Schwefel unter Bildung der Verbindung K_2CS_4 (Gélis, *C. r.* **81**, 283). Beim Glühen unter Luftabschluß entstehen Kaliumtrisulfid und Kohle (Berz., *Ann. d. Physik* **6**, 447; Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. III [Leipzig 1856], S. 82). — $Cu^I(NH_4)CS_3$. *B.* Man löst 20 g Cuprochlorid in rauchender Salzsäure, fügt unter Eiskühlung 500 ccm konz. Ammoniak und 55 g Schwefelkohlenstoff hinzu und bewahrt die Mischung 6 Tage bei 0° auf (K. A. Hofmann, Höchtlen, *B.* **36**, 1146). Grünglänzende trapezoide Täfelchen. — Cu^IKCS_3. *B.* Durch Zutropfen konz. Cuprichloridlösung zu einer gekühlten Lösung von Schwefelkohlenstoff in konz. Kalilauge und 10-tägiges Stehenlassen der Mischung in Eis (K. A. H., H., *B.* **36**, 1146). Grünglänzende Täfelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, Ammoniak und Natronlauge mit gelblichgrüner Farbe. — $(Cu^I)_2CS_3 + 2KCN + 2H_2O$. *B.* Durch Lösen von 4 g $Cu^I(HN_4)CS_3$ und 5 g Kaliumcyanid unter Eiskühlung in 40 g Wasser und Vermischen des Filtrats mit Alkohol (K. A. H., H., *B.* **36**, 1147). Grünglänzende, blutrot durchsichtige Krystalle, stark pleochroitische Prismen oder sechsseitige, optisch zweiachsige Tafeln. Wird von warmem Wasser und verdünnten Laugen allmählich mit gelber Farbe gelöst. Entwickelt mit verdünnter Salpetersäure Cyanwasserstoff. — $[Cu^IS\cdot CS\cdot SCu^{II}]_2S$. *B.* Durch Einw. von Natriumdisulfit-Lösung auf das Salz $Cu^I(NH_4)CS_3$ (K. A. H., H.). Bronzeglänzende sechsseitige Täfelchen. Unlöslich in Wasser. Ammoniak erzeugt langsam einen dunklen Niederschlag und eine blaue Lösung. Kalte verdünnte Chlorwasserstoffsäure ist fast ohne Einw. — $CaCS_3 + Ca(OH)_2 + 7H_2O$. *B.* Aus Calciumsulfid und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von etwas Wasser (Veley, *Soc.* **47**, 488). Rote, äußerst zerfließliche Prismen. Wird durch Kohlendioxyd unter Bildung von Calciumcarbonat rasch zersetzt. — $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O$. *B.* Aus Schwefelkohlenstoff und Kalkmilch in der Kälte (Walker, *Chem. N.* **30**, 28; *J.* **1874**, 235). Orangefarbene Nadeln. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. — $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O$. *B.* Man leitet mit Schwefel-

kohlenstoff beladenen Wasserstoff in eine Lösung von Calciumhydrosulfid (VELEY, *Soc.* **47**, 487). Gelbe Krystalle. — $2\,CaCS_3 + 5\,Ca(OH)_2 + 10\,H_2O$. *B.* Man schüttelt Schwefelkohlenstoff mit Wasser und Calciumhydrosulfid unter Luftabschluß, versetzt mit kleinen Portionen Calciumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff, bis die Lösung mit Bleiacetat keinen schwarzen Niederschlag mehr gibt, und engt im Vakuum auf ein geringes Volum ein (O'D., K., *Soc.* **89**, 1814). Rote, bisweilen orangefarbene Nadeln. Unlöslich in Wasser. Wird beim Erhitzen farblos. — $CaCS_3 + 3\,Ca(OH)_2 + 3\,H_2O$. *B.* Beim Waschen von $CaCS_3 + 3Ca(OH)_2 + 9H_2O$ mit flüssigem Ammoniak (O'D., K.). — $CaCS_3 + 3\,Ca(OH)_2 + 7\,H_2O$. *B.* Aus Schwefelkohlenstoff und Kalkmilch im Sonnenlicht (SESTINI, *G.* **1**, 474; *J.* **1871**, 262). Man erwärmt Schwefelkohlenstoff mit Kalkmilch auf 50° und versetzt das abgekühlte Filtrat mit Calciumhydroxyd (S.). Orangefarbene Prismen. — $CaCS_3 + 3\,Ca(OH)_2 + 9\,H_2O$. *B.* Man schüttelt Schwefelkohlenstoff, Calciumhydrosulfid und Wasser unter Luftschluß, versetzt mit kleinen Portionen Calciumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden einer schwarzen Fällung durch Bleiacetat und schüttelt mit Alkohol (O'D., K.). Gelbe Blättchen. Frisch bereitet löslich in Wasser. Wird beim Aufbewahren weiß und unlöslich. — $BaCS_3$. *Darst.* im großen: THÉNARD, *C. r.* **79**, 673; *C.* **1874**, 664. Intensiv gelbe, beständige Krystalle. Hält sich an trockner Luft unverändert, zersetzt sich in feuchter Luft schnell unter Bildung von farblosen Produkten (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 245). 100 Tle. Wasser von 0° lösen 1,08 Tle. (H.). — $ZnCS_3 + 2\,NH_3$. Zur Konstitution vgl. JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **19**, 118. *B.* Beim Schütteln einer ammoniakalischen Lösung von Zinksulfat mit Schwefelkohlenstoff bei 5° (K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **14**, 277). Lachsfarbenes Krystallpulver. — $CdCS_3$. Tiefgelber Niederschlag. Zersetzt sich unter Bildung von Cadmiumsulfid (O'D., K.). — $PbCS_3$. Hellroter amorpher Niederschlag. Zersetzt sich an der Luft unter Bildung von PbS (O'D., K.). — $[SCS_2Fe^{III}]_2S + 6\,NH_3 + 2\,H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von Ferrihydroxyd mit konz. wäßr. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff (WIEDE, K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 383). Schwarze Prismen mit violettem Flächenschimmer. Löslich in Wasser mit dunkelweinroter Farbe. Unlöslich in Natronlauge. Zersetzt sich an der Luft unter Erglühen. — $Co^{III}(CS_3)(SH) + 3\,NH_3$. Zur Konstitution vgl.: *Gmel.-Kraut* **5**, Abt. 1, 468; JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **19**, 117. *B.* Man läßt Schwefelkohlenstoff mit Kobaltihydroxyd und 10%igem wäßr. Ammoniak 4—5 Tage stehen (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 274). Schwarze Prismen. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser mit intensiv gelber Farbe. Natronlauge und Ammoniak geben stark grüngelb gefärbte Lösungen. — $[CS_3Co^{III}]_2S + 6\,NH_3$. Zur Konstitution vgl. JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **19**, 117. *B.* Bei kurzem Erwärmen von frisch gefälltem Kobaltohydroxyd mit konz. wäßr. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff (WIEDE, K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 379). Schwarze diamantglänzende Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe (Zers.?) (W., K. A. H.). Unzersetzt löslich in kalter Natronlauge; bei längerem Kochen damit entweicht alles Ammoniak (W., K. A. H.). Wird durch Säuren unter Schwefelabscheidung leicht zersetzt (W., K. A. H.). Zersetzung durch rauchende Salzsäure unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temp.: K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 268. Bei der Einw. von salpetrigen Dämpfen auf die mit Wasser oder verdünntem Alkohol bedeckte Verbindung entsteht Trinitrotriamminkobalt $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$ (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 271). Bei mehrmonatigem Verweilen unter 10%igem wäßr. Ammoniak entsteht die Verbindung $[CS_3Co^{III}]_2S_2O_3 + 6NH_3$ und Kobaltisulfitammoniak $CoS_2O_6 + 5NH_3$ (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 266). Liefert mit konz. Natriumdisulfitlösung die Verbindung $CS_2OCo^{III}\cdot O\cdot SO_2H + 2Na_2SO_3 + 4H_2O$, mit. Kaliumdisulfit die Verbindung $CS_2OCo^{III}\cdot O\cdot SO_2H + 2K_2SO_3 + 3H_2O$ (K. A. H., HÖCHTLEN, *B.* **36**, 1148). Mit 60%iger Essigsäure entsteht in der Kälte unter Luftabschluß eine Verbindung $(CS_3)_3Co_2S + 2NH_3 + C_2H_4O_2 + 4H_2O$ (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 269). Essigsäureanhydrid reagiert langsam unter Bildung von $Co_2C_2S_8 + 5NH_3$ (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 269). Mit Benzoldiazoniumnitrat in eiskaltem Wasser entsteht eine Verbindung $Co_2C_2S_8 + 5NH_3 + H_2O$ (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 270). — $CS_3Co^{III}\cdot OH + CS_3Co^{III}\cdot SH + 5\,NH_3 + H_2O$. *B.* Man schüttelt Kobaltihydroxyd mit 10%igem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bei 0° (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 272). Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. — $[CS_3Co^{III}]_2S_2O_3 + 6\,NH_3$. *B.* Bei mehrmonatigem Aufbewahren der Verbindung $[CS_3Co^{III}]_2S + 6NH_3$ unter 10%igem wäßr. Ammoniak (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 266). Schwarze sechseckige Blätter. — $NiCS_3 + 3\,NH_3$. Zur Konstitution vgl. JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **19**, 118. *B.* Durch Erwärmen von Nickelohydroxyd mit konz. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff (WIEDE, K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **11**, 382). Rubinrote doppeltbrechende Nadeln. Zersetzt sich an der Luft. Schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge. — $PtCS_3 + 2\,NH_3 + H_2O$. Zur Konstitution vgl. JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **19**, 118. *B.* Beim Schütteln von Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4 mit konz. wäßr. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 278). Rote Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Natronlauge oder Ammoniak in der Kälte. — $SC(S\cdot PtCl)_2 + 4\,NH_3$. *B.* Aus Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4, konz. wäßr. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bei kurzer Einwirkungsdauer und starker Kühlung (K. A. H., *Z. a. Ch.* **14**, 279). Rote Nadeln.

Trithiokohlensäure-dimethylester $C_3H_6S_3 = CS(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation konz. Lösungen von Kaliumtrithiocarbonat und methylschwefelsaurem Calcium (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 162; *Berzelius' Jahresberichte* **27**, 548). — Durchdringend riechendes gelbes Öl. Kp: 204—205°. D^{18}: 1,159. In allen Verhältnissen mit Alkohol und Äther mischbar. — Liefert mit Brom ein Dibromid (C.; vgl. BEREND, *A.* **128**, 333). Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge entstehen Kaliumäthylxanthogenat $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK$ und Dimethyldisulfid (?) (C.).

Dibromid $Br_2SC(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Trithiokohlensäuredimethylester und Brom (CAHOURS, *A. ch.* [3] **19**, 162; *Berzelius' Jahresberichte* **27**, 548; BEREND, *A.* **128**, 333). — Orangerote Krystalle (aus Brom). Unlöslich in Wasser und Alkohol (C.), löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff (B.). — Wasser zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoff (B.). Konz. Kalilauge liefert den Ester zurück (B.).

Trithiokohlensäure-monoäthylester, Äthyltrithiokohlensäure $C_3H_6S_3 = C_2H_5 \cdot S \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Schwefelkohlenstoff mit Kaliummercaptid (CHANCEL, *C. r.* **32**, 643; *J.* **1851**, 513; vgl. HOLMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 246); es liefert beim Zersetzen mit Salzsäure die freie Säure (H.). — Rotes, schweres, sehr übelriechendes Öl. — $KC_3H_5S_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Zerfällt an der Luft zu einem blaßgelben Pulver (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CH.; H.). Zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium (CH.). Silber-, Quecksilber- und Bleisalze geben mit dem Kaliumsalze gelbe Niederschläge (CH.), Kupfersalze einen braunroten Niederschlag (H.) von Cuprosalz (CH.).

Trithiokohlensäure-diäthylester $C_5H_{10}S_3 = CS(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosgen und Natriummercaptid (KLASON, *B.* **20**, 2385). Aus Alkalitrithiocarbonat und Äthylchlorid (SCHWEIZER, *J. pr.* [1] **32**, 254), Äthyljodid (HUSEMANN, *A.* **123**, 67; vgl. LÖWIG, SCHOLZ, *J. pr.* [1] **79**, 441; *J.* **1860**, 397; NASINI, SCALA, *G.* **17**, 238) oder besser Äthylbromid (SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 447). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 237—240° (DEBUS, *A.* **75**, 147), 240° (HUSEMANN; SALOMON; KLASON; SCHWEIZER), 241° (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 183). Kp^{11}: 109° (Ho.). D^{19}: 1,152 (SA.); D_4^{20}: 1,149 (Ho.). Mischt sich mit Alkohol und Äther (SCHW.) — Zerfällt bei langsamem Erhitzen teilweise in Schwefelkohlenstoff und Diäthylsulfid (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 240). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Äthansulfonsäure (HU., *A.* **126**, 297). Liefert mit Brom ein Dibromid (s. u.) (BEREND, *A.* **128**, 333). Alkoholische Kaliumäthylatlösung zerlegt den Ester in Mercaptan und BENDERs Salz $C_2H_5 \cdot O \cdot COSK$ (SALOMON, *J. pr.* [2] **6**, 446). Bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 120° entstehen Äthylmercaptan und Ammoniumrhodanid (HU., *A.* **123**, 68). Durch Kochen mit Alkohol und Anilin wird Thiocarbanilid gebildet (HU., *A.* **123**, 69).

Dibromid $C_5H_{10}S_3Br_2 = Br_2SC(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Trithiokohlensäurediäthylester und Brom (BEREND, *A.* **128**, 333). — Rote sechsseitige Prismen (aus Brom). Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Wasser zersetzt die Krystalle unter Entbindung von Bromwasserstoff. Konz. Kalilauge scheidet Brom ab und hinterläßt den Ester. Zerfällt an der Luft unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Rückbildung des Esters.

Trithiokohlensäure-monoisobutylester, Isobutyltrithiokohlensäure $C_5H_{10}S_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot SH$. — $NaC_5H_9S_3$. *B.* Aus Natriumisobutylmercaptid und Schwefelkohlenstoff (MYLIUS, *B.* **6**, 316). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen Natriumdicarbonat, Schwefelwasserstoff und Isobutylmercaptan.

Trithiokohlensäure-diisobutylester $C_9H_{18}S_3 = CS[S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus einer konz. wäßr. Lösung von Kaliumtrithiocarbonat und Isobutyljodid bei 130° (MYLIUS, *B.* **6**, 315). — Orangerotes Öl von schwachem Geruch. Kp: 285—289°. — Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Isobutylmercaptan, Kaliumsulfid und Kaliumcarbonat. Bei der Einw. von Ammoniak werden Ammoniumrhodanid und Isobutylmercaptan gebildet.

Trithiokohlensäure-diisoamylester $C_{11}H_{22}S_3 = CS[S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch längeres Kochen von Natriumtrithiocarbonat und Isoamyljodid in alkoholischer Lösung (HUSEMANN, *A.* **126**, 297). — Gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 245° bis 248°. D: 0,877. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Isopentansulfonsäure. Gibt mit Ammoniak Ammoniumrhodanid und Isoamylmercaptan.

Trithiokohlensäure-diallylester $C_7H_{10}S_3 = CS(S \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2)_2$. *B.* Aus Allyljodid und Natriumtrithiocarbonat schon bei Zimmertemperatur (HUSEMANN, *A.* **126**, 297). — Gelbe, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 170—175°. D: 0,943. — Bei der Einw. von Ammoniak entstehen Ammoniumrhodanid und Allylmercaptan.

Alkylenester der Trithiokohlensäure $SC{<}^{S}_{S}{>}R^{II}$ s. Syst. No. 2738.

Thiocarbonyl-bis-äthylxanthogenat $C_7H_{10}O_2S_5 = CS(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ (?) *B.* Bei der Einw. von Kaliumäthylxanthogenat auf Thiophosgen in Gegenwart von Wasser oder Aceton (WILLCOX, *Am. Soc.* **28**, 1033). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 160° (Zers.). Unlöslich in Alkohol. — Beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien; konz. Schwefelsäure zersetzt unter Abscheidung von viel Schwefel.

Tetrathioorthokohlensäure-tetraäthylester $C_9H_{20}S_4 = C(S \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Natrium erst mit Mercaptan und dann mit einer alkoholischen Lösung von Kohlenstofftetrachlorid (KLASON, *J. pr.* [2] **15**, 212). — Hellgelbes übelriechendes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar; läßt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. D: 1,01. — Bei der Destillation wird Diäthyldisulfid gebildet. Wird von Salpetersäure zu Äthansulfonsäure oxydiert.

Selen-Analoga und Tellur-Analoga der Kohlensäure bezw. ihrer Derivate.

Selenocyansäure, Selencyanwasserstoff CHNSe. *B.* Das Kaliumsalz entsteht: durch Verschmelzen von Selen mit Kaliumferrocyanid (BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., Bd. IV [Dresden und Leipzig 1835], S. 79; CROOKES, *A.* **78**, 177); aus Selen und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (SCHIELLERUP, *A.* **109**, 125) oder in der Schmelze (MUTHMANN, SCHRÖDER, *B.* **33**, 1765). — Die freie Säure läßt sich durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff darstellen (CR., *A.* **78**, 184). Sie ist nur in wäßr. Lösung bekannt (CR.). Diese ist sehr unbeständig und läßt sich selbst im Vakuum nicht konzentrieren (CR.). Reagiert sehr sauer, löst Eisen und Zink und zerlegt Carbonate (CR.). Säuren scheiden sofort Selen aus (CR.). — Bei der Einw. von Chlor, Brom (VERNEUIL, *Bl.* [2] **46**, 193, 196; vgl. KYPKE, NEGER, *A.* **115**, 207) oder Stickstoffdioxyd (MUTHMANN, SCHRÖDER, *B.* **33**, 1767) auf eine konz. wäßr. Lösung von Kaliumselenocyanat scheidet sich zunächst die Verbindung $KC_3H_2ON_3Se_4$ (S. 226) ab, die durch mehr Chlor usw. in die Verbindung $C_2N_2Se_3$ (S. 226) umgewandelt wird; zugleich fällt etwas Dicyanselenid $(CN)_2Se$ (S. 227) aus (V.). Jod scheidet aus einer Lösung von Kaliumselenocyanat die Verbindung $K_6C_{19}H_{12}O_6N_{19}ISe_{24}$ (S. 226) ab (V., *A. ch.* [6] **9**, 356; vgl. V., *Bl.* [2] **41**, 18).

Salze. — NH_4CNSe. *Darst.* Aus Kaliumselenocyanat und Ammoniumsulfat in Gegenwart von Alkohol (CAMERON, DAVY, *Chem. N.* **44**, 63; *J.* **1881**, 296). Zerfließliche (CROOKES, *A.* **78**, 185), sehr zersetzliche Nädelchen. — NaCNSe. *B.* Durch Verschmelzen von Natriumcyanid mit Selen (SIMON, *M.* **26**, 964). Weiße Blättchen. Leicht löslich (CR.). — KCNSe. *Darst.* 70 g Kaliumcyanid werden mit 79 g fein gepulvertem Selen bei möglichst niedriger Temperatur zusammengeschmolzen; man erwärmt die Schmelze mit 40 ccm Wasser 3—4 Stunden, dampft nach dem Verschwinden der Selenkügelchen zur Trockne ein, löst den Rückstand in 1 Liter Alkohol, leitet in die Lösung 2 Stunden Kohlendioxyd ein und befreit das Filtrat von Alkohol (MUTHMANN, SCHRÖDER, *B.* **33**, 1765). Sehr zerfließliche Nadeln (CROOKES, *A.* **78**, 178). Reagiert stark alkalisch (CR.). Löslich in Wasser und Alkohol (ZOPPELLARI, *G.* **24** II, 400). Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: Z. Molekulares Leitvermögen: ROSENHEIM, PRITZE, *Z. a. Ch.* **63**, 277. — AgCNSe. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser; fast unlöslich in Ammoniak und in kalten, verdünnten Säuren (CR., *A.* **78**, 180). — $KAu(CNSe)_2$ (?). *B.* Aus Aurichlorid und Kaliumselenocyanat in alkoholischer Lösung (CLARKE, *B.* **11**, 1326). Sehr unbeständige dunkelrote Prismen. — HgCNSe. *B.* Aus Kaliumselenocyanat und Mercuronitrat (CA., D., *Chem. N.* **44**, 63; *J.* **1881**, 295). Olivengrüner Niederschlag. — $Hg(CNSe)_2$. *B.* Aus Quecksilberacetat und Kaliumselenocyanat (CA., D., *Chem. N.* **44**, 63; *J.* **1881**, 295). Weiße Nadeln. Schwärzt sich am Licht (CA., D.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Lösungen von Kaliumcyanid, Kaliumrhodanid und Kaliumselenocyanat (CA., D.). Wird von heißem Wasser unter Abscheidung von Selen zersetzt (R., P., *Z. a. Ch.* **63**, 275). — $Hg(CNSe)_2 + HgCl_2$. *B.* Aus warmen wäßr. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Kaliumselenocyanat und 1 Mol.-Gew. Mercurichlorid (R., P., *Z. a. Ch.* **63**, 276; CR., *A.* **78**, 182). Gelbliche Nadeln (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (R., P.; CR.). — $KHg(CNSe)_3$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Kaliumselenocyanat und 1 Mol.-Gew. Mercurichlorid in wäßr. Lösung (R., P., *Z. a. Ch.* **63**, 276; CA., D.). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (R., P.). — $K_2Hg(CNSe)_4$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Kaliumselenocyanat und 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid (R., P., *Z. a. Ch.* **63**, 276). Bernsteingelbe Tafeln (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KCNSe + HgCl_2$. *B.* Aus Mercurichlorid und überschüssigem Kaliumselenocyanat (CA., D.). Weißer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $KCNSe + HgBr_2$. Prismatische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (CA., D.). — $KCNSe + HgI_2$. Dünne Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (CA., D.). — $KCNSe + Hg(CN)_2$. Prismen.

Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (CA., D.). — $KCNSe + Hg(CNS)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Kaliumselenocyanat mit Quecksilberrhodanid (CA., D.). Lange Prismen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme. — $ZnHg(CNSe)_4 + H_2O$. Weiße Krystalle (R., P.). — $Pb(CNSe)_2$. Citronengelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (CR., *A.* **78**, 181). — $CoHg(CNSe)_4$. Grünlichblaue Krystalle (R., P.). — $K_2Pt(CNSe)_6$. *B.* Aus Kaliumselenocyanat und Platinchlorid in alkoholischer Lösung (CLARKE, *B.* **11**, 1325). Fast schwarze Schuppen, im durchfallenden Lichte granatrot. $D^{10,2}$: 3,377. Löslich in Alkohol.

Verbindung $C_2N_2Se_2 = (CNSe)_2$ (?) s. Bd. II, S. 89.

Dicyantriselenid $C_2N_2Se_3$. Besitzt einfache Molekulargröße (MUTHMANN, SCHRÖDER, *B.* **33**, 1768). — *B.* Man leitet einen chlorhaltigen Luftstrom auf die Oberfläche einer 10%igen wäßr. Lösung von Kaliumselenocyanat (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 328). Durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf stark gekühltes, mit Wasser zum Brei angerührtes Kaliumselenocyanat unter Zugabe von etwas rauchender Salpetersäure; dem aus Salpeter und Dicyantriselenid bestehenden Rohprodukt entzieht man dasselbe mit Benzol (MUTHMANN, SCHRÖDER, *B.* **33**, 1767). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt bei 132° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die sich bei 148,5° unter Abscheidung von Selen zersetzt (M., SCH.). 100 Tle. kaltes Chloroform lösen 0,2 Tle.; nicht viel leichter löslich in kaltem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (V.); löslich in heißem Benzol (M., SCH.). — Beim Erhitzen im Salzbade im Vakuum sublimiert Dicyanselenid $(CN)_2Se$ (S. 227), während eine Verbindung $C_3HN_3Se_3$ (?) zurückbleibt (V.). Wird von Wasser in der Kälte langsam, rasch in der Wärme unter Bildung von Cyanwasserstoff (V.), Selendioxyd und Selen zerlegt (V.; M., SCH.). In Gegenwart von Calciumcarbonat oder Kaliumhydroxyd bewirkt Wasser die Bildung von Selenocyansäure, Selendioxyd und Selen (V.). Kalter Alkohol bewirkt Abscheidung von Selen und Bildung von Dicyanselenid (V., *A. ch.* [6] **9**, 350). Bei längerem Kochen mit wasserfreiem Äther entsteht Dicyanselenid, mit feuchtem Äther dagegen die Verbindung $C_3H_6ON_4Se_3$ (s. u.) (V., *A. ch.* [6] **9**, 337, 351). Vereinigt sich mit Kaliumselenocyanat zu der Verbindung $C_3H_2ON_3KSe_4$ (s. u.) (V.). Wirkt auf viele organische Verbindungen, z. B. Aceton, Nitromethan oder Acetessigester, heftig ein unter Abscheidung von Selen und Entwicklung von Blausäure (M., SCH.).

Verbindung $C_3N_3KSe_3$. *B.* Man verreibt Dicyantriselenid $C_2N_2Se_3$ (s. o.) mit Kaliumcyanid und absolutem Alkohol (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 349). Man übergießt die Verbindung $C_3H_2ON_3KSe_4$ (s. u.) oder die Verb. $C_{19}H_{12}O_6N_{19}IK_6Se_{24}$ (s. u.) mit absolutem Alkohol, filtriert vom ausgeschiedenen Selen ab und verdunstet das Filtrat im Vakuum (V., *A. ch.* [6] **9**, 348; *Bl.* [2] **41**, 19; vgl. V., *A. ch.* [6] **9**, 357). — Braune Krystalle. Löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln (V., *A. ch.* [6] **9**, 349; *Bl.* [2] **41**, 20). — Zerfällt oberhalb 100° (V., *A. ch.* [6] **9**, 349) unter Bildung von Selen, Kaliumselenocyanat und Dicyan (V., *Bl.* [2] **41**, 19, 20). Wird durch kaltes Wasser sofort zersetzt in Kaliumselenocyanat, Dicyantriselenid $C_2N_2Se_3$ und Dicyanselenid $(CN)_2Se$ (V., *A. ch.* [6] **9**, 350).

Verbindung $C_3H_2ON_3KSe_4 = KC_3N_3Se_4 + H_2O$ (?). *B.* Bei nicht zu langem Einleiten von chlorhaltiger Luft in eine 10%ige wäßr. Lösung von Kaliumselenocyanat (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 343). Beim Vermischen einer Lösung von Dicyantriselenid $C_2N_2Se_3$ (s. o.) in Chloroform mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumselenocyanat (V.). Bei der Einwirkung von Isobutylenbromid auf Kaliumselenocyanat in Alkohol (HAGELBERG, *B.* **23**, 1091). — Hellrote Krystalle. Wird durch alle gebräuchlichen Lösungsmittel zersetzt (V.). Wird durch Alkohol in Selen und die Verbindung $C_3N_3KSe_3$ (s. o.) zerlegt (V., *A. ch.* [6] **9**, 348).

Verbindung $C_{19}H_{12}O_6N_{19}IK_6Se_{24} = (KC_3N_3Se_4 + H_2O)_6 + CNI$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln einer Jod-Jodkalium-Lösung in eine 10%ige wäßr. Lösung von Kaliumselenocyanat (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 356; vgl. V., *Bl.* [2] **41**, 18). — Roter krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (V., *Bl.* [2] **41**, 19). — Zerfällt bei 120° unter Bildung von Kaliumselenocyanat, Selen und Dicyan (V., *Bl.* [2] **41**, 19). Wird durch Wasser sofort unter Bildung von Selen und Kaliumselenocyanat zerlegt (V., *Bl.* [2] **41**, 19). Bei der Einw. von absolutem Alkohol entstehen Selen und die Verbindung $C_3N_3KSe_3$ (s. o.) (V., *Bl.* [2] **41**, 19).

Verbindung $C_3H_6ON_4Se_3 = NH_4C_3N_3Se_3 + H_2O$ (?). *B.* Bei 10-stündigem Kochen von Dicyantriselenid $C_2N_2Se_3$ (s. o.) mit feuchtem Äther, neben Selen, Dicyanselenid $(CN)_2Se$ und Cyanwasserstoff (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 351). Aus der Verbindung $C_3H_6ON_4Se_4$ (s. u.) und absolutem Alkohol (V., *A. ch.* [6] **9**, 356). — Braunrote Krystalle (aus Äther).

Verbindung $C_3H_6ON_4Se_4 = NH_4C_3N_3Se_4 + H_2O$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Tl. Ammoniumselenocyanat in 5 Tln. Wasser (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 355). — Bei der Einw. von absolutem Alkohol entstehen Selen und die Verbindung $C_3H_6ON_4Se_3$.

Verbindung $C_3H_4N_4Se_4 = NH_4C_3N_3Se_4$ (?). *B.* Aus Ammoniumselenocyanat in Alkohol und Dicyantriselenid $C_2N_2Se_3$ (s. o.) in Chloroform (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 356).

Selenocyansäure-methylester, Methylselenocyanat $C_2H_3NSe = CH_3\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Kaliumselenocyanat und Methyljodid in heißem Methylalkohol (STOLTE, *B.* **19**, 1577). — Intensiv widerwärtig riechendes, gelbliches Öl. Kp: 158°. Schwerer als Wasser.

Selenocyansäure-äthylester, Äthylselenocyanat $C_3H_5NSe = C_2H_5\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Kaliumselenocyanat und Äthylbromid in alkoholischer Lösung (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 299). — Gelbliches Öl von widrigem Geruch. Kp_{741}: 172°. — Reaktion mit Thiobenzoesäure: WH., M.

Selenocyansäure-allylester, Allylselenocyanat (?) C_4H_5NSe (?) $= CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$ (?). *B.* Aus Allyljodid und Kaliumselenocyanat in Alkohol (SCHIELLERUP, *A.* **109**, 125). — Höchst widrig riechendes Öl. Nicht rein erhalten.

Äthylen-bis-selenocyanat $C_4H_4N_2Se_2 = NC\cdot Se\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Äthylenbromid und Kaliumselenocyanat in alkoholischer Lösung (PROSKAUER, *B.* **7**, 1280). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (Zers.) (PR.), 138° (HAGELBERG, *B.* **23**, 1092). Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol (PR.); schwer löslich in Äther (H.). — Löst sich unzersetzt in starker Salpetersäure, geht aber beim Kochen damit in die Säure $C_2H_4(SeO_3H)_2$ über (PR.). Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge entsteht Äthylendiselenid $C_2H_4Se_2$ (Syst. No. 3008) (H.).

Propylen-bis-selenocyanat $C_5H_6N_2Se_2 = CH_3\cdot CH(Se\cdot CN)\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Kaliumselenocyanat und Propylenbromid in alkoholischer Lösung (HAGELBERG, *B.* **23**, 1091). — Weiße, widerlich riechende Krystalle. F: 66°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure. — Reizt zum Niesen.

Trimethylen-bis-selenocyanat $C_5H_6N_2Se_2 = CH_2(CH_2\cdot Se\cdot CN)_2$. *B.* Aus Kaliumselenocyanat und Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung (HAGELBERG, *B.* **23**, 1090). — Widrig riechende, weiße Würfel oder Nadeln (aus Äther). F: 51°. Hygroskopisch. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entsteht Trimethylendiselenid $C_3H_6Se_2$ (Syst. No. 3008).

Methylen-bis-selenocyanat $C_3H_2N_2Se_2 = NC\cdot Se\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Methylenjodid und Kaliumselenocyanat in Alkohol (PROSKAUER, *B.* **7**, 1281). — Rhombenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Färbt sich durch Abscheidung von Selen erst gelb, dann rot. Wird von Salpetersäure in eine Säure [$CH_2(SeO_3H)_2$?] übergeführt, die ein schwer lösliches Bariumsalz und ein unlösliches Bleisalz bildet.

Selenocyansäure-acetolester (?) C_4H_5ONSe (?) $= CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$ (?). *B.* Aus Chloraceton und Kaliumselenocyanat in Alkohol (G. HOFMANN, *A.* **250**, 296). — Gelbes übelriechendes Öl. Nicht rein erhalten.

Cyansäure-selenocyansäure-anhydrid, Dicyanselenid $C_2N_2Se = NC\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Silberselenocyanat und ätherischer Jodcyanlösung (LINNEMANN, *A.* **120**, 47). Bei 20-stündigem Kochen von Dicyantriselenid $C_2N_2Se_3$ (S. 226) mit wasserfreiem Äther (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 353). Beim Erhitzen von Dicyantriselenid im Vakuum im Salzbade; man reinigt das Produkt durch Sublimieren im Vakuum bei 40—45° (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 337). — Tafeln. Riecht ähnlich dem Jodcyan; reizt zum Niesen (V.). Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform und kaltem Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther (V., *A. ch.* [6] **9**, 340). — Wird durch kochendes Wasser unter Bildung von Cyanwasserstoff, seleniger Säure und Selen zersetzt (V., *A. ch.* [6] **9**, 341). Durch kaltes Wasser entstehen Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff, Dicyantriselenid, Ammoniumcyanid, Ammoniumselenocyanat und selenige Säure (V., *A. ch.* [6] **9**, 341).

Selenokohlensäure-diamid, Selenharnstoff $CH_4N_2Se = H_2N\cdot CSe\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von 1 Tl. Cyanamid in 50 Tln. Äther, namentlich in Gegenwart einer kleinen Menge Ammoniak (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 294). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen gegen 200° unter starker Zersetzung. Wasser löst bei 19° 10,7%; bei 18° löst absoluter Alkohol 2,88% und Äther 0,56%. — Bei der Einw. des Luftsauerstoffs auf die salzsaure Lösung oder von Chlor auf die wäßr. Lösung von Selenharnstoff entsteht zunächst die Verbindung $C_3H_{14}ON_6Cl_2Se_3$ (S. 228), die durch weitere Oxydation in Bis-[amino-imino-methyl]-diselenid-Hydrochlorid [$H_2N\cdot C({:}NH)\cdot Se—]_2 + 2HCl$ übergeht (V., *A. ch.* [6] **9**, 303, 323). — $AgCl + 2CH_4N_2Se$. Nadeln. — $HgCl_2 + 4CH_4N_2Se$. Nadeln. — $HgCl_2 + 2CH_4N_2Se$.

Bis-[amino-imino-methyl]-diselenid[1]**, „Oxydiselenharnstoff"** $C_2H_6N_4Se_2 = H_2N\cdot C({:}NH)\cdot Se\cdot Se\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$. — Hydrochlorid $C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl$. *B.* Bei der Einw. von

[1]) Formuliert entsprechend der analogen Schwefelverbindung (S. 194).

Chlor auf die wäßr. Lösung von Selenharnstoff entsteht zunächst die Verbindung $[C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl] + CH_4N_2Se + H_2O$ (s. u.), die bei weiterem Einleiten von Chlor in das Hydrochlorid $C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl$ übergeht (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 323); dieselben Reaktionen finden auch schon statt, wenn man eine salzsaure Lösung von Selenharnstoff an der Luft stehen läßt (V., *A. ch.* [6] **9**, 303, 309). Gelbe Prismen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich bei 50° in 10%iger Salzsäure. Wird von Alkalien in Selen, Cyanamid, Selenharnstoff und Salzsäure zerlegt. Verbindet sich mit Selenharnstoff zu der Verbindung $[C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl] + CH_4N_2Se + H_2O$. — Hydrobromid $C_2H_6N_4Se_2 + 2HBr$. Gelbe Krystalle (V., *A. ch.* [6] **9**, 316, 323). — Hydrojodid $C_2H_6N_4Se_2 + 2HI$. *B.* Aus 1 Tl. Selenharnstoff, 10 Tln. 50%iger Jodwasserstoffsäure und 120 Tln. Wasser (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 317). Orangegelbe Krystalle. — Sulfat $C_2H_6N_4Se_2 + H_2SO_4 + H_2O$. *B.* Aus der Verbindung $[C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl] + CH_4N_2Se + H_2O$ und Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol (V., *A. ch.* [6] **9**, 322). Weiße Blättchen. — Chloroplatinat $[C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl]_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe, wenig lösliche Blättchen (V., *A. ch.* [6] **9**, 312).

Verbindung $C_3H_{14}ON_6Cl_2Se_3 = [C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl] + CH_4N_2Se + H_2O$ („Salzsaurer Oxytriselenharnstoff"). *B.* Man löst 5 g Selenharnstoff in 75 ccm Wasser und einem Tropfen Salzsäure, gießt 10 ccm Salzsäure hinzu, filtriert sofort in ein flaches Gefäß und läßt 24 Stunden an der Luft stehen (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 304). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Selenharnstoff (V., *A. ch.* [6] **9**, 323). — Braune, violett glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser; durch viel Wasser wird Selen abgeschieden (V., *Bl.* [2] **43**, 60). — Zersetzt sich bei 100°; zerfällt bei 150° völlig unter Bildung von Ammoniumchlorid, Ammoniumcyanid, Kohlenoxyd, Wasser, Selen und anderen Produkten (V., *Bl.* [2] **43**, 60). Liefert in Gegenwart von salzsäurehaltigem Wasser an der Luft das Hydrochlorid $C_2H_6N_4Se_2 + 2HCl$ (S. 227) (V., *A. ch.* [6] **9**, 309). Wird durch Alkalien oder Silberoxyd zerlegt nach der Gleichung $C_3H_{12}N_6Cl_2Se_3 = 2\,CSe(NH_2)_2 + NC\cdot NH_2 + Se + 2HCl$ (V., *A. ch.* [6] **9**, 307).

Verbindung $C_3H_{14}ON_6Br_2Se_3 = [C_2H_6N_4Se_2 + 2HBr] + CH_4N_2Se + H_2O$. *B.* Wie die analoge Chlorverbindung (s. o.) (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 316).

Verbindung $C_4H_{18}O_5N_8SSe_4 = [C_2H_6N_4Se_2 + H_2SO_4] + 2CH_4N_2Se + H_2O$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Tl. Selenharnstoff in 15 Tln. Wasser mit ½ Tl. Schwefelsäure (VERNEUIL, *A. ch.* [6] **9**, 319). — Zinnoberrote Krystalle.

Kohlenstoffdiselenid, Kohlendiselenid, Selenkohlenstoff CSe_2. Sehr geringe Mengen dieser Verbindung entstehen beim Überleiten von feuchtem Kohlenstofftetrachlorid-Dampf über Selenphosphor P_2Se_5 bei Rotglut (RATHKE, *A.* **152**, 201). — Nicht in reinem Zustand erhalten. Die Lösung in Kohlenstofftetrachlorid riecht äußerst stechend und liefert mit alkoholischer Kalilauge äthylselenxanthogensaures Kalium $C_2H_5\cdot O\cdot CSe_2K$.

Diselenokohlensäure-O-äthylester, Äthylselenxanthogensäure $C_3H_6OSe_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CSe\cdot SeH$. — $KC_3H_5OSe_2$. *B.* Beim Vermischen der bei der Darstellung von Selenkohlenstoff (s. o.) erhaltenen Lösung desselben in Kohlenstofftetrachlorid mit absolut-alkoholischer Kalilauge (RATHKE, *A.* **152**, 206). — Gelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser. Sehr leicht zersetzlich.

Cyansäure-tellurocyansäure-anhydrid, Dicyantellurid, Tellurdicyanid $C_2N_2Te = Te(CN)_2$. *B.* Aus Tellurtetrabromid und Silbercyanid in siedendem Benzol (COCKSEDGE *Soc.* **93**, 2175). — Krystalle; scheidet sich aus Äther in Krystallen von der Zusammensetzung $2Te(CN)_2 + C_4H_{10}O$ aus. Sublimiert bei 190° unter partieller Zersetzung. Schwer löslich in Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid; löslich in kaltem Methylalkohol; 1 g löst sich in etwa 60 ccm Äther bei gewöhnlicher Temperatur. — Zerfällt von 100° an zum Teil in Tellur und Dicyan. Wird durch Wasser, Alkalien und heißen Methylalkohol zersetzt. — $2Te(CN)_2 + (C_2H_5)_2O$. Farblose Krystalle.

2. Äthanolsäure, Oxyessigsäure, Glykolsäure $C_2H_4O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Geschichtliches.

Glykolsäure wurde von STRECKER 1848 bei der Einw. von salpetriger Säure auf Glykokoll entdeckt (*A.* **68**, 55), von LAURENT benannt (*A. ch.* [3] **23**, 112) und von SOKOLOW und STRECKER 1851 zuerst genauer charakterisiert (*A.* **80**, 37).

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. In den Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea) (v. Gorup-Besanez, *A.* **161**, 229). In den unreifen Weintrauben (E. Erlenmeyer, *Z.* **1866**, 639). Im Zuckerrübensaft (v. Lippmann, *B.* **24**, 3303). Ist ein normaler Bestandteil des Zuckerrohrsaftes, in welchem sie 75—80% der Gesamt-Acidität bedingt (Shorey, *Am. Soc.* **21**, 45). — Im Waschwasser der rohen Schafwolle (A. Buisine, R. Buisine, *C. r.* **107**, 789).

B. Das Kalium- resp. Calciumsalz der Glykolsäure entsteht bei Einw. von Cyankalium bezw. Cyancalcium auf käufliche Formaldehydlösung (Kohn, *M.* **20**, 904). Das Nitril der Glykolsäure, welches beim Erwärmen mit Salzsäure in diese übergeht, entsteht aus Formaldehydlösung und Blausäure (Henry, *C. r.* **110**, 759). — Glykolsäure bildet sich beim Erwärmen von 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan mit alkoholischem Kali auf 100° (Berthelot, *C. r.* **69**, 567; *Z.* **1869**, 683). — Aus Glyoxal mit Alkalien in der Kälte (Debus, *A.* **102**, 26). Aus Glyoxylsäure beim Kochen mit Kalkwasser, neben Oxalsäure (Debus, *A.* **100**, 18). Beim Erhitzen von Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther $CHCl:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (Bd. I, S. 724) mit Wasser auf 180°, neben Äthylchlorid und Chlorwasserstoff (Geuther, Brockhoff, *J. pr.* [2] **7**, 114). — Beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser (Heintz, *Ann. d. Physik* **115**, 462; *J.* **1861**, 444; Fittig, Thomson, *A.* **200**, 76; vgl. Buchanan, *B.* **4**, 340). Beim Erhitzen von chloressigsaurem Kalium für sich oder in konz. wäßr. Lösung (Kekulé, *A.* **105**, 288, 289; vgl. Hoffmann, *A.* **102**, 12), oder von Chloressigsäure mit überschüssigen wäßr. Alkalien (Heintz, *Ann. d. Physik* **109**, 475; **112**, 87; *J.* **1859**, 363; **1861**, 439; vgl. Lossen, Eichloff, *A.* **342**, 116). Über die Bildung von Glykolsäure aus Chloressigsäure unter der Einw. verschiedener Basen vgl. Schreiber, *J. pr.* [2] **13**, 436. Glykolsäure entsteht auch aus Bromessigsäure mit Wasser sowie mit Basen (Lossen, Eichloff, *A.* **342**, 115, 120). Beim Kochen von bromessigsaurem Silber mit Wasser (Perkin, Duppa, *A.* **108**, 113; *Soc.* **11**, 30). — Aus Glykokoll mit salpetriger Säure (Strecker, *A.* **68**, 55; Sokolow, Strecker, *A.* **80**, 41). Aus Diazoessigsäureäthylester bei längerem Kochen mit Wasser (unter Stickstoffentwicklung) (Curtius, *J. pr.* [2] **38**, 423). — Bei der Oxydation von Äthylalkohol mit Salpetersäure (Debus, **100**, 1; Drechsel, *A.* **127**, 150); ist daher auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers enthalten (Cloëz, *A.* **84**, 282; Fahlberg, *J. pr.* [2] **7**, 331). Beim Erhitzen von β.β-Difluor-äthylalkohol mit Wasser und Bleioxyd auf 160° (Swarts, *C.* **1908** II, 292). Bei der Oxydation von Glykol mit Salpetersäure (Wurtz, *A.* **103**, 366). Beim längeren Kochen von Glykol mit Quecksilberoxyd und Barytwasser (Nef, *A.* **357**, 246). Bei der Verseifung von Glykolnitrat mit Alkali (Carlson, *C.* **1908** I, 934). Aus Glykol im Tierkörper (Kaninchen) (P. Mayer, *H.* **38**, 143). — Beim Erhitzen von Kupferacetat mit $2^1/_2$ Tln. Wasser auf 200° (Cazeneuve, *C. r.* **89**, 525; *J.* **1879**, 602). — Durch Reduktion von Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (Schulze, *J.* **1862**, 284; vgl. Church, *Soc.* **16**, 302; *A.* **130**, 50) oder mit Zink in wäßr. Lösung (Crommydis, *Bl.* [2] **27**, 3; de Forcrand, *Bl.* [2] **39**, 310). Durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure (Balbiano, Alessi, *G.* **12**, 191; Avery, Dales, *B.* **32**, 2237). Glykolsäureäthylester entsteht bei der Reduktion des Oxalsäurediäthylesters mit Natriumamalgam in Alkohol (neben anderen Estern) (Debus, *A.* **166**, 109; Eghis, *B.* **4**, 580; W. Traube, *B.* **40**, 4942). — Beim Erwärmen von Glycerin mit Silberoxyd und Kalkwasser auf 60°, neben Ameisensäure (Kiliani, *B.* **16**, 2415) oder mit Silberoxyd und Natronlauge (Nef, *A.* **335**, 321). Beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180° entsteht Polyglykolid $(C_2H_2O_2)_x$ (Syst. No. 2759), das beim anhaltenden Kochen mit Wasser Glykolsäure liefert (Dessaignes, *A.* **89**, 339). — Glykolsäure entsteht bei der Oxydation verschiedener Zucker, z. B.: von Arabinose mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (Nef, *A.* **357**, 216, 223); von Glykose mit Luftsauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (Buchner, Meisenheimer, Schade, *B.* **39**, 4219, 4221), mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von etwas Ferrosulfat (Morrel, Crofts, *Soc.* **83**, 1290), mit Kupferhydroxyd und Wasser (Habermann, König, *M.* **3**, 655, 658), Natronlauge (Nef, *A.* **357**, 271, 273), oder Barytwasser (Habermann, König, *M.* **3**, 662), mit Kupferacetat in Wasser (Mc Leod, *Am.* **37**, 41, 44), mit rotem Quecksilberoxyd und Barytwasser (Herzfeld, *A.* **245**, 29), mit Silberoxyd, am besten in Gegenwart von Calciumcarbonat und Wasser (Kiliani, *A.* **205**, 187, 191; vgl. auch *B.* **41**, 166); von Mannose mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (Nef, *A.* **357**, 277); von Galaktose mit Kupferhydroxyd in wäßr. oder alkalischer Lösung (Habermann, Hönig, *M.* **5**, 209; Anderson, *Am.* **42**, 406, 410); von Fructose mit Luftsauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (Buchner, Meisenheimer, Schade, *B.* **39**, 4228, 4231), mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von etwas Ferrosulfat (Morrel, Crofts, *Soc.* **83**, 1290), mit Kupferhydroxyd in wäßr. oder alkalischer Lösung (Habermann, Hönig, *M.* **3**, 655, 661; Nef, *A.* **357**, 259, 266), mit Kupferacetat in Wasser (Mc Leod, *Am.* **37**, 46), mit rotem Quecksilberoxyd und Barytwasser (Börnstein, Herzfeld, *B.* **18**, 3354), mit Silberoxyd und Wasser, am besten in Gegenwart von Calciumcarbonat (Kiliani, *A.* **205**, 181, 191; vgl. *B.* **41**, 166), mit Salpetersäure (Kiliani, *A.* **205**, 163, 168;

B. **14**, 2530; SMITH, TOLLENS, *B.* **33**, 1285); von Milchzucker (HABERMANN, HÖNIG, *M.* **5**, 212), Maltose (HABERMANN, HÖNIG, *M.* **5**, 212; LEWIS, *Am.* **42**, 303, 311), Rohrzucker (HABERMANN, HÖNIG, *M.* **3**, 655, 658, 661), mit Kupferhydroxyd in wäßr. oder alkalischer Lösung, sowie von Inulin mit Salpetersäure (KILIANI, *A.* **205**, 163, 168). — Glykolsäure bildet sich bei längerem Kochen von Glykolid $\begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ CO\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2759) mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 263; *A.* **279**, 48).

Darst. Man kocht anhaltend eine 5%ige wäßr. Lösung von Chloressigsäure am Kühler, verdunstet im Wasserbade, dampft den erhaltenen Sirup mehrmals mit etwas Wasser ab und läßt ihn schließlich im Vakuumexsiccator erstarren (FITTIG, THOMSON, *A.* **200**, 76). — Man kocht 500 g Chloressigsäure mit 4 Liter Wasser und 560 g fein pulverisiertem Marmor 2—3 Tage lang, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufhört, und läßt erkalten, wobei 3, manchmal auch nur 2 Schichten von verschiedenen Calciumsalzen der Glykolsäure sich abscheiden. Man erwärmt nun wieder, bis die obere Salzschicht, bestehend aus wasserhaltigem Calciumglykolat sich gelöst hat, filtriert, kocht den Rückstand, welcher ein Gemisch von wasserfreiem Calciumglykolat und Calciumchloridglykolat ist, zur Überführung in wasserhaltiges Calciumglykolat mehrmals mit Wasser aus und vereinigt die gesamten Filtrate. Das nach einigen Tagen aus der Lösung ausgeschiedene Calciumglykolat wird abgepreßt, mit Wasser angerührt und wieder abgepreßt, bis das beigemengte Calciumchlorid entfernt ist. Man zerlegt dann das Calciumglykolat durch Eintragen der genau berechneten Menge Oxalsäure in die siedende wäßr. Lösung, dampft die vom Calciumoxalat abfiltrierte Lösung ein und befördert die Krystallisation der freien Säure durch eingelegte Kryställchen von Glykolsäure (HÖLZER, *B.* **16**, 2955). — Man kocht eine konz. Lösung von chloressigsaurem Kalium 24—30 Stunden am Rückflußkühler, destilliert die Flüssigkeit im Vakuum bei höchstens 70° ab und entzieht dem Rückstand durch Aceton die Glykolsäure (COLMAN, *B.* **26** Ref., 606). — Man kocht eine Lösung von chloressigsaurem Barium, fällt nach Beendigung der Zersetzung das Barium mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat ein (LOSSEN, EICHLOFF, *A.* **342**, 121). — Durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure oberhalb 40° bei Anwendung von Bleikathoden und Diaphragma in schwefelsaurer Lösung (Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 194038; *C.* **1908** I, 1220) oder in salzsaurer Lösung (Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 204787; *C.* **1909** I, 233).

Physikalische Eigenschaften der Glykolsäure.

Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Äther) (FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 334). Aus einer sirupförmigen Lösung krystallisierten einmal große, sodaähnliche, monokline (GROTH, *A.* **200**, 77; *Z. Kr.* **5**, 308; vgl. *Ch. Kr.* **3**, 91, 97) Krystalle. Hält sich in völlig reinem Zustande unverändert an der Luft, zerfließt aber bei Gegenwart von Beimengungen (DRECHSEL, *A.* **127**, 153; FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 334). F: 78—79° (DRE., *A.* **127**, 152), 80° (FA., *J. pr.* [2] **7**, 334). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (DRE., *A.* **127**, 152; vgl. aber HÖLZER, *B.* **16**, 2955). Kryoskopisches Verhalten: GARELLI, CALTOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 63. — Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 42. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 166,0 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 210; BERTHELOT, *C. r.* **115**, 393), 166,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **6**, 344). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}5\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 183). Leitfähigkeit von Gemischen der Säure mit ihrem Kalium- und Natriumsalz: BARMWATER, *Ph. Ch.* **56**, 231. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 160. Komplexbildung mit Molybdänsäure: RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 400.

Chemisches Verhalten der Glykolsäure.

Glykolsäure geht durch längeres Erwärmen auf ca. 100° (DRECHSEL, *A.* **127**, 154; FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 335; FITTIG, THOMSON, *A.* **200**, 79) oder beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid-Dämpfen in der Kälte (FA.) in ein Anhydrid $C_4H_6O_5$ (F: 128—130°) (S. **239**) über. Liefert beim Erhitzen auf 200—240° Polyglykolid (Syst. No. 2759), wenig Diglykolsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. **234**) und Polyoxymethylen (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **115**, 461; *J.* **1861**, 444). Grenze der Polyglykolidbildung: MENSCHUTKIN, *B.* **15**, 162). Bei der Destillation von Glykolsäure im Vakuum wird (aus zunächst entstandenem Polyglykolid) Glykolid (Syst. No. 2759) erhalten (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 263; ANSCHÜTZ, *B.* **26**, 561; vgl. HEINTZ, *Ann. d. Physik* **109**, 484; *J.* **1859**, 362). — Zersetzung von Glykolsäure durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 298. Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687. Bei der Elektrolyse einer konz. Lösung des glykolsauren Natriums entstehen Formaldehyd, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und wenig Ameisensäure (v. MILLER, HOFER, *B.* **27**, 467; s. auch

WALKER, *Soc.* **69**, 1278). — Glykolsäure gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz Glyoxylsäure (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 70) und weiterhin Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Wasser (DAKIN, *C.* **1906** I, 1779; **1908** I, 1161). Konz. Salpetersäure oxydiert Glykolsäure zu Oxalsäure (SOKOLOW, STRECKER, *A.* **80**, 41). Glykolsäure wird von Silberoxyd in Barytwasser bei Zimmertemperatur nicht angegriffen, bei 100—110° zu Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure oxydiert (NEF, *A.* **357**, 293). Wird durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 160° zu Oxalsäure oxydiert (SWARTS, *C.* **1908** II, 292). Das Mercurisalz der Glykolsäure liefert beim Kochen seiner wäßr. Lösung Mercuroglykolat, freie Glykolsäure, Formaldehyd und Kohlendioxyd (GUERBET, *C. r.* **146**, 134; *Bl.* [4] **3**, 429). Glykolsäure wird bei genügend langem Behandeln mit Zink und Schwefelsäure völlig zu Essigsäure reduziert (CLAUS, *A.* **145**, 256). Bei der Einw. von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glykolsäure entstehen die Nitrate der Glykolsäure $O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und der Glykoloylglykolsäure $O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (DUVAL, *Bl.* [3] **29**, 602, 678). Glykolsäure gibt, mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf 120° erhitzt, Chloracetylchlorid (FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 343). Beim Erhitzen von glykolsaurem Kalk mit viel gelöschtem Kalk entweichen Wasserstoff und Methan (HANRIOT, *Bl.* [2] **45**, 80). Beim Erhitzen von glykolsaurem Calcium mit viel konz. Schwefelsäure auf 170—180° entsteht viel Polyoxymethylen (HEINTZ, *A.* **138**, 43). Eine siedende wäßr. Lösung von Glykolsäure löst Chromhydroxyd auf unter Bildung einer purpurfarbigen Lösung, die vermutlich eine Chromglykolsäure enthält (WERNER, *Soc.* **85**, 1447).

Geschwindigkeit der Veresterung von Glykolsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff: GYR, *B.* **41**, 4315. Grenze der Esterifizierung mit Isobutylalkohol: MENSCHUTKIN, *B.* **15**, 163. Grenze der Esterifizierung mit Essigsäure: MENSCHUTKIN, *B.* **15**, 164. Über die beim Erhitzen von Glykolsäure mit Essigsäureanhydrid entstehenden Produkte vgl. BÖTTINGER, *Ch. Z.* **24**, 619. Bindung von Kohlendioxyd in Gegenwart von Calciumhydroxyd: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 392. Glykolsäure addiert Schwefelkohlenstoff in alkalischer Lösung zu O-Dithiocarboxy-glykolsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CS_2H$ (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 173).

Glykolsäure wird im tierischen Organismus über Glyoxylsäure und Oxalsäure zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt (DAKIN, *C.* **1907** I, 1804).

Nachweis der Glykolsäure.

Nachweis von Glykolsäure durch Farbenreaktionen: DENIGÈS, *Bl.* [4] **5**, 648; *A. ch.* [8] **18**, 180. Glykolsäure färbt sich (wie viele andere Oxysäuren) mit einer verdünnten Eisenchlorid-Lösung intensiv gelb (BERG, *Bl.* [3] **11**, 883). Nachweis als Phenylhydrazid: P. MAYER, *H.* **38**, 141.

Glykolsaure Salze.

$NH_4C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **114**, 451; *J.* **1861**, 446). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 313, 403. — $NH_4C_2H_3O_3$. Krystalle (SSABANEJEW, Ж. **31**, 378; *C.* **1899** II, 32). Sehr hygroskopisch (DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 313). Lösungswärme und Bildungswärme: DE F. — $NH_4C_2H_3O_3 + NH_3$. Nadeln, in Wasser leicht löslich. Reagiert auffallenderweise sauer (SSABANEJEW, Ж. **31**, 378; *C.* **1899** II, 33). — Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 404.

$NaC_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. Seideglänzende Nadeln, sehr hygroskopisch (DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 312). Lösungswärme und Bildungswärme: DE F., *Bl.* [2] **39**, 313, 403. — $NaC_2H_3O_3$. Prismen (DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 312). Krystallisiert aus Wasser mit $1H_2O$ (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **115**, 458; *J.* **1861**, 443), in Blättchen mit $^1/_2H_2O$ (DE F., *Bl.* [2] **39**, 312), aus verdünntem Alkohol in rhombischen Prismen mit $^1/_2H_2O$, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind (HEINTZ). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 312, 402. — $Na_2C_2H_2O_3 + 2H_2O$. Zerfließliche Nadeln; wird durch Trocknen bei 180° im Wasserstoffstrom wasserfrei (DE F., *Bl.* [2] **40**, 104). Lösungswärme und Bildungswärme: DE F., *Bl.* [2] **39**, 404; **40**, 105. — $KC_2H_3O_3 + {}^1/_2H_2O$. Prismatische Krystalle (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **109**, 311), Nadeln (DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 312). Sehr leicht löslich in Wasser (H.). Lösungswärme und Bildungswärme: DE F. — $Cu(C_2H_3O_3)_2$. Blaue Krystalle (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **112**, 88; *J.* **1861**, 439). Löslich in 134 Tln. kaltem Wasser (FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 339). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 315. — $AgC_2H_3O_3$. Blättchen (KEKULÉ, *A.* **105**, 291; SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 471). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (K.). — $AgC_2H_3O_3 + {}^1/_2H_2O$. Monoklin prismatische (KNOP, *A.* **129**, 279; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 97) Krystalle (DESSAIGNES, *A.* **89**, 340; DRECHSEL, *A.* **127**, 158; NAUMANN, *A.* **129**, 278). Wird bei 100° wasserfrei (DESSAIGNES; DRECHSEL).

$Mg(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln; 1 Tl. löst sich in 12,6 Tln. Wasser von 18° (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 442). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 315. — $Ca(C_2H_3O_3)_2$. Harte durchscheinende Krystalle (FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 332), Säulen (HÖLZER, *B.* **16**, 2955). Schwer löslich in Wasser (CARIUS, *J. pr.* [2] **9**, 304). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 314. — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle (DEBUS, *A.* **100**, 8; **166**, 117; *Soc.* **85**, 1403; SCHULZE, *J.* **1862**, 284; EGHIS, *B.* **4**, 582; BÖTTINGER, *B.* **12**, 465; *A.* **198**, 228). Löslich in 80,8 Tln. Wasser von 17° (SCHULZE). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 314. — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (EGHIS, *B.* **4**, 581; GORUP-BESANEZ, *A.* **161**, 229; FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 332; FITTIG, *J. pr.* [2] **10**, 271; BÖTTINGER, *B.* **12**, 465; *A.* **198**, 227). Löst sich in 80 Tln. Wasser bei 15°, in 19 Tln. bei 100° (FAHLBERG). — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Krystalle (DEBUS, *A.* **166**, 117; *Soc.* **85**, 1403). — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle (CROMMYDIS, *Bl.* [2] **27**, 4; DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 314). Lösungswärme und Bildungswärme: DE F. — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 8H_2O$. Krystalle (LJUBAWIN, Ж. **14**, 287). — $ClCaC_2H_3O_3 + H_2O$. Nadeln. Gibt mit Wasser Calciumglykolat (BÖTTINGER, *A.* **198**, 210). — $ClCaC_2H_3O_3 + 3H_2O$. Oktaederartige Krystalle (JAZUKOWITSCH, *J.* **1864**, 359; HÖLZER, *B.* **16**, 2955). — $Sr(C_2H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in 29,9 Tln. Wasser bei 19° (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 449). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 314. — $Ba(C_2H_3O_3)_2$. Krystalle (SOKOLOW, STRECKER, *A.* **80**, 36). Prismen (DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 313). Löslich in 7,9 Tln. Wasser (SCHULZE, *J.* **1862**, 284). Lösungswärme und Bildungswärme: DE F. — $Zn(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Säulen. 100 Tle. der bei 20° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 2,94 Tle. wasserfreies Salz (SOKOLOW, STRECKER, *A.* **80**, 39). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 315. — $Hg(C_2H_3O_3)_2$. Weiße Krystallmasse (DONK, *R.* **26**, 215). — $ClHgC_2H_3O_3$. Prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 461; DONK, *R.* **26**, 215).

$TlC_2H_3O_3$. Nadeln (FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 339). — $Ce(C_2H_3O_3)_3$. Weißes Krystallpulver; 1 Liter wäßr. Lösung von 20° enthält 3,563 g (RIMBACH, KILIAN, *A.* **368**, 112). — $K_4Zr(C_2H_3O_3)_8 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen (MANDL, *Z. a. Ch.* **37**, 278).

$Pb(C_2H_3O_3)_2$. Monokline (NAUMANN, *A.* **127**, 157) Krystalle (SCHULZE, *J.* **1862**, 284; DRECHSEL, *A.* **127**, 157; FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 337). Löslich in 31 Tln. Wasser bei 15° (SCHULZE; DRECHSEL). Lösungswärme und Bildungswärme: DE FORCRAND, *Bl.* [2] **39**, 315. — $Pb(C_2H_3O_3)_2 + PbO$. Krystallinischer Niederschlag (SCHULZE, *J.* **1862**, 284; FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 338). Löslich in 10000 Tln. kaltem Wasser (SCH.). — $ClPbC_2H_3O_3$. Nadeln (ENGEL, *Bl.* [2] **44**, 425).

Derivate der Glykolsäure, welche lediglich durch Veränderung der Hydroxylfunktion entstanden sind.

Methoxyessigsäure, Methylätherglykolsäure, Methyloglykolsäure $C_3H_6O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Chloressigsäure mit $NaO \cdot CH_3$ (2 Mol.-Gew.) in Methylalkohol (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **109**, 305; *J.* **1859**, 358). Aus ihrem Nitril (S. **242**) durch Verseifung mit 32%iger Salzsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 307). Das Silbersalz entsteht durch Behandeln des Kaliumsalzes des Methyl-[β.β-dinitro-äthyl]-äthers $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NO_2):NO \cdot OK$ mit Zinn und Salzsäure unter Kühlung und Kochen des Reaktionsproduktes mit Silberoxyd (MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* **39**, 2547). — Hygroskopisch Flüssigkeit (H., *Ann. d. Physik* **109**, 321; *J.* **1859**, 359). Kp: 203—204° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 357), 198° (HEINTZ); Kp_{733}: 197° bis 198° (G.); Kp_{45-55}: 126—130° (L.). D: 1,180 (H.). Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,35 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 183). Leitfähigkeit des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* **1**, 100. — Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entstehen Formaldehyd und Ameisensäure (V. MILLER, HOFER, *B.* **27**, 469). Methylätherglykolsäure wird durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge nicht gespalten (H., *Ann. d. Physik* **109**, 313; *J.* **1859**, 360).

$NaC_3H_5O_3$. Krystallinisch, zerfließlich, in Alkohol löslich (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **109**, 324; *J.* **1859**, 359). — $KC_3H_5O_3 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol (H., *Ann. d. Physik* **109**, 322; *J.* **1859**, 359). — $Cu(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Grünlichblaue schiefe Prismen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., *Ann. d. Physik* **109**, 310, 328; *J.* **1859**, 359). — $AgC_3H_5O_3$. Nadeln (aus Wasser) (H., *Ann. d. Physik* **109**, 330; *J.* **1859**, 359). Blättchen (aus Wasser + Alkohol) (MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* **39**, 2548). In heißem Wasser leicht löslich (H.). — $Ca(C_3H_5O_3)_2$ (bei 120—130°) (H., *Ann. d. Physik* **109**, 326; *J.* **1859**, 359). — $Ba(C_3H_5O_3)_2$. Prismen, in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol kaum löslich (H., *Ann. d. Physik* **109**, 309, 326; *J.* **1859**, 359). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Spitze Rhombenoktaeder (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 18,4° 27,42 Tle. krystallwasserhaltiges Salz. Löslich in Alkohol (H., *Ann. d. Physik* **109**, 306, 326; *J.* **1859**, 359). — $Pb(C_3H_5O_3)_2$. Blättchen. In Wasser sehr leicht löslich, in warmem absolutem Alkohol ziemlich leicht (H., *Ann. d. Physik* **109**, 329; *J.* **1859**, 359).

Äthoxyessigsäure, Äthylätherglykolsäure, Äthyloglykolsäure $C_4H_8O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf $NaO \cdot C_2H_5$ in absolutem Alkohol (Heintz, *Ann. d. Physik* **109**, 331; **111**, 555; *J.* **1859**, 360; **1860**, 314; Sommelet, *A. ch.* [8] **9**, 489; *Bl.* [4] **1**, 366). Durch Verseifen ihres Nitrils (S. **242**) mittels wäßr. 32%iger Salzsäure (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 304). Aus 1.1.1.2-Tetrachloräthan und überschüssigem $NaO \cdot C_2H_5$ (Geuther, Brockhoff, *J. pr.* [2] **7**, 113, 115). Aus Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther $CHCl : CCl \cdot O \cdot C_2H_5$ und $NaO \cdot C_2H_5$ (Geuther, Brockhoff, *J. pr.* [2] **7**, 115). — Die Reinigung erfolgt am besten durch Fraktionieren im Vakuum (Sommelet). — Flüssig. Kp: 206—207° (Henry, *B.* **2**, 276); Kp_{40}: 128—130° (Lambling, *Bl.* [3] **17**, 358); Kp_{19}: 104° (Sommelet). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,34 \times 10^{-4}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 184). Leitfähigkeit des Natriumsalzes: Ostwald, *Ph. Ch.* **1**, 100. — Äthylätherglykolsäure zersetzt sich etwas bei der Destillation unter Bildung von Glykolsäure, Äthylätherglykolsäureäthylester und Polyoxymethylen (Heintz, *Ann. d. Physik* **114**, 469, 472; *J.* **1861**, 448; vgl. *Ann. d. Physik* **115**, 462). Wird durch Jodphosphor und Wasser in Äthyljodid und Glykolsäure gespalten (Heintz, *Ann. d. Physik* **114**, 475; *J.* **1861**, 449). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes im Wasserstoffstrome entsteht symm. Diäthoxyaceton $CO(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ (Gintl, *M.* **15**, 804). Äthylätherglykolsäure wird durch Alkohole in Gegenwart von Salzsäure sehr leicht esterifiziert (Sommelet). — $Cu(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blaue schiefe Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 14,22 Tle. wasserhaltiges Salz. 100 Tle. Alkohol (D: 0,825) lösen bei 13,5° 1,74 Tle. wasserhaltiges Salz (Heintz, *Ann. d. Physik* **111**, 556; *J.* **1860**, 314). — $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. F: 110—120° (Heintz, *A.* **129**, 41). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol (H., *Ann. d. Physik* **109**, 335; *J.* **1859**, 360).

Trichloräthoxy-essigsäure, Trichloräthylätherglykolsäure $C_4H_5O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Kalilauge (D: 1,25) auf β.β.β-Trichlor-äthylalkohol, neben Chloressigsäure und wenig Ameisensäure (v. Garzarolli-Thurnlackh, *A.* **210**, 71). — Blättchen (aus warmem Wasser). F: 69,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser. — Die Salze zersetzen sich bei längerem Kochen ihrer Lösungen. — $AgC_4H_4O_3Cl_3$. Dünne breite Nadeln, die sich am Lichte sehr rasch schwärzen. — $Ca(C_4H_4O_3Cl_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Propyloxy-essigsäure, Propylätherglykolsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Nitril (S. **243**) durch Verseifen mit 32%iger wäßr. Salzsäure (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 309). — Kp_{724}: 213—214°.

Isobutyloxy-essigsäure, Isobutylätherglykolsäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Nitril (S. **243**) durch Verseifen mit 32%iger wäßr. Salzsäure (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 310). — Kp_{730}: 216°.

Isoamyloxy-essigsäure, Isoamylätherglykolsäure $C_7H_{14}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloressigsäure und Natriumisoamylat in Isoamylalkohol (Heintz, *Ann. d. Physik* **109**, 338; *J.* **1859**, 360; Siemens, *J.* **1861**, 449). — Flüssig. Kp: 235°; D: 1,003 (S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (S.). — $NaC_7H_{13}O_3 + 2H_2O$. Tafeln; F: 190° bis 200°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $KC_7H_{13}O_3 + H_2O$. Prismen. F: 200° bis 210° (S.). — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Blaugrüne Krystalle. F: 110° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (S.). — $AgC_7H_{13}O_3$. Feine Nadeln. F: 110° (Zers.); schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (S.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Amorph (H.). — $HgC_7H_{13}O_3$. Weißes Pulver; F: 170° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (S.).

Äthylen-bis-oxyessigsäure, Äthylen-bis-glykolsäure $C_6H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Glykol-bis-[oxy-äthyl]-äther („Triäthylenglykol") (Bd. I, S. 468) mit Salpetersäure (Wurtz, *A. ch.* [3] **69**, 351). — Sirup, erstarrt im Vakuum krystallinisch. — $KC_6H_9O_6$. Blätter, in Wasser ziemlich löslich. — $Ag_2C_6H_8O_6$. Krystallinisches Pulver. — $CaC_6H_8O_6 + 3H_2O$. Nadeln.

Acetoxyessigsäure, Acetylglykolsäure $C_4H_6O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 20 g Glykolsäure mit 40 g Acetylchlorid (Anschütz, Bertram, *B.* **36**, 467). Der Äthylester entsteht durch Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit wasserfreiem Natriumacetat; er wird durch Kalkwasser verseift (Heintz, *A.* **123**, 329, 338). — Nadeln (aus Benzol); F: 66—68°; Kp_{12}: 144—145° (A., B.). Leicht löslich, außer in Benzol; läßt sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren (A., B.). Verseifungsgeschwindigkeit: Rath, *A.* **358**, 105. — $Ca(C_4H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (H.).

Allophanylglykolsäure $C_4H_6O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in eine Lösung von Glykolsäureäthylester in absolutem Äther; man verseift den Äthylester durch Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1577). — Krystallinisch. Schmilzt bei 192°, dabei in Cyansäure und Glykolsäure zerfallend. Wenig löslich in Äther und Benzol, leichter in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_4H_5O_5N_2)_2$. Hellgrünes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. — $AgC_4H_5O_5N_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Nitrocarbaminyl-glykolsäure $C_3H_4O_6N_2 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei Behandlung des Carbaminylglykolsäureäthylesters (S. 238) mit Äthylnitrat in konz. Schwefelsäure; man verseift ihn mit methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, DENT, *A.* **302**, 263). — $K_2C_3H_2O_6N_2$. Weiße Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thiocarbaminyl-glykolsäure $C_3H_5O_3NS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dithiocarbäthoxy-glykolsäure $C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (s. u.) mit Ammoniak (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 179; **79**, 257). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111—112°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H., *J. pr.* [2] **75**, 180; **79**, 257). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,13\times 10^{-3}$ (H., *J. pr.* [2] **79**, 258). — Zersetzt sich beim Kochen in neutraler, schneller in alkalischer Lösung in Glykolsäure, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak (H., *J. pr.* [2] **79**, 259). Reagiert mit Bromessigsäure unter Bildung von Carbaminylthioglykolsäure $H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 250) (H., *J. pr.* [2] **79**, 260). — $NH_4C_3H_4O_3NS$. Weiß, krystallinisch (H., *J. pr.* [2] **75**, 179). — $NaC_3H_4O_3NS$. Hygroskopische Nadeln (H., *J. pr.* [2] **79**, 258).

Dithiocarboxy-glykolsäure $C_3H_4O_3S_2 = HS\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykolsäure in alkalischer Lösung und Schwefelkohlenstoff (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 173). — Gelbes Öl. — Zerfällt sogleich in Schwefelkohlenstoff und Glykolsäure. Das Kaliumsalz gibt mit Äthylbromid Dithiocarbäthoxy-glykolsäure (s. u.), mit chloressigsaurem Kalium Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 251). — Kaliumsalz. Gelbe hygroskopische Krusten. Oxydiert sich an der Luft. — $PbC_3H_2O_3S_2$. Gelb.

Dithiocarbäthoxy-glykolsäure $C_5H_8O_3S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dithiocarboxyglykolsaurem Kalium mit Äthylbromid (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 174). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 77—78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer in kaltem Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,12\times 10^{-3}$. — Zersetzt sich beim Erhitzen in neutraler Lösung in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Äthylmercaptan und Trithiokohlensäureester (?). Zersetzt sich mit alkoholischem Kali in Äthylmercaptan, Glykolsäure und $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot SK$, mit Ammoniak in Äthylmercaptan und Thiocarbaminylglykolsäure $H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (s. o). — $NaC_5H_7O_3S_2 + 3H_2O$. Farblose Blätter. — $KC_5H_7O_3S_2 + H_2O$. Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_7O_3S_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

[Carboxymethoxy]-essigsäure, Dimethylätherdicarbonsäure, „Diglykolsäure" $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäure auf 200° bis 240° entsteht etwas Diglykolsäure (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **115**, 461; *J.* **1861**, 444). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und Calciumhydroxyd (H., *Ann. d. Physik* **115**, 464; *J.* **1861**, 440), das zweckmäßig auf einmal und im Überschuß zugegeben wird (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 439), oder mit Lithiumhydroxyd, Bariumhydroxyd oder Strontiumhydroxyd (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 439, 444, 447) bildet sich vorwiegend Diglykolsäure, während beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und Magnesiumoxyd viel mehr Glykolsäure als Diglykolsäure entsteht (SCH., *J. pr.* [2] **13**, 442) und mit Bleioxyd beide Säuren ungefähr in gleichen Mengen gebildet werden (SCH., *J. pr.* [2] **13**, 456). Quantitativer Verlauf der Bildung von Diglykolsäure und Glykolsäure aus Bromessigsäure mit Wasser und verschiedenen Basen: LOSSEN, EICHLOFF, *A.* **342**, 119. Diglykolsäure bildet sich durch Verseifung ihres aus Chloressigsäureester und Natriumglykolsäureester entstehenden Diäthylesters (S. 238) (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **145**, 71). Bei der Oxydation von $\beta.\beta'$-Dioxydiäthyläther $O(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$ (Bd. I, S. 468) mit Salpetersäure, neben Glykolsäure und Oxalsäure (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 334, 342). — *Darst.* Zu einer ca. 50° warmen Lösung von 1 Mol.-Gew. Barythydrat (ca. 1700—1800 g) gibt man 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure (500 g) in größeren Portionen hinzu; man kocht noch ca. 1 Stunde, sammelt nach dem Erkalten das Bariumsalz und zerlegt es mit Schwefelsäure (LOSSEN, EICHLOFF, *A.* **342**, 121; s. auch H., *A.* **144**, 91).

Monoklin prismatische (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **115**, 282; *J.* **1861**, 440) Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser) (H.). F: 148° (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 346). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (H., *Ann. d. Physik* **115**, 282; *J.* **1861**, 440). Lichtbrechung in wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 342. Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $1,1\times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 186). Elektrolytische Disso-

ziationskonstante für die zweite Stufe k_2: 37×10^{-6} (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 624, 635). — Zerfällt beim Destillieren zum Teil in Glykolsäure, Polyoxymethylen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (H., *A.* **128**, 130). Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure (WU., *A. ch.* [3] **69**, 345). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zunächst Glykolsäure, dann Essigsäure (H., *A.* **130**, 262). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° Glykolsäure (H., *A.* **130**, 265). Trocknes diglykolsaures Calcium liefert, mit 6—8 Vol. konz. Schwefelsäure auf 170—180° erhitzt, Kohlenoxyd und Polyoxymethylen (H., *A.* **138**, 43).

$NH_4C_4H_5O_5$. Anscheinend monokline Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 3,08 bis 3,44 Tle. Salz (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **109**, 481; *J.* **1859**, 363). — $Li_2C_4H_4O_5 + 2^1/_2H_2O$ (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 441). — $Li_2C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Löslich in 2,2 Tln. Wasser bei 18,5° (SCH., *J. pr.* [2] **13**, 441). — $NaC_4H_5O_5$. Tafeln. In Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol unlöslich (H., *Ann. d. Physik* **115**, 288; *J.* **1861**, 441). — $KC_4H_5O_5$. Monoklin prismatische (H., *Ann. d. Physik* **115**, 285; *J.* **1861**, 441; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 115) Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $NaKC_4H_4O_5 + 2H_2O$. Flache Prismen; in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol (H., *Ann. d. Physik* **115**, 292; *J.* **1861**, 442). — $CuC_4H_4O_5$ (bei 160—180°). Blauer Niederschlag, äußerst schwer löslich in Wasser (H., *Ann. d. Physik* **115**, 453; *J.* **1861**, 443). — $Ag_2C_4H_4O_5$. Weißer körniger Niederschlag (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 348). — $MgC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Krystalle; schwer löslich in Wasser (H., *Ann. d. Physik* **115**, 292; *J.* **1861**, 442). — $CaC_4H_4O_5 + H_2O$ (MOHS, *Z.* **1866**, 498). — $CaC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Krystalle (aus heißer Lösung) (H., *A.* **130**, 267). — $CaC_4H_4O_5 + 4H_2O$ (M., *Z.* **1866**, 497). — $CaC_4H_4O_5 + 5H_2O$ (M., *Z.* **1866**, 498). — $CaC_4H_4O_5 + 6H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich (W., *A. ch.* [3] **69**, 346; H., *Ann. d. Physik* **115**, 293; *J.* **1861**, 442). — $SrC_4H_4O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser schwer löslich (H., *Ann. d. Physik* **115**, 294; *J.* **1861**, 442). — $SrC_4H_4O_5 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (SCH., *J. pr.* [2] **13**, 447). — $BaC_4H_4O_5 + H_2O$. Krystalle (H., *Ann. d. Physik* **115**, 295; *J.* **1861**, 442). Löslich in 600 Tln. siedendem Wasser (SCH., *J. pr.* [2] **13**, 445). — $ZnC_4H_4O_5$. Blättchen (aus heißer Lösung) (H., *Ann. d. Physik* **15**, 452; *J.* **1861**, 442). — $ZnC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Schiefe Prismen (aus kalter Lösung) (H., *Ann. d. Physik* **15**, 452; *J.* **1861**, 442). — $HgC_4H_4O_5$. Nadeln (DONK, *R.* **26**, 216). — $PbC_4H_4O_5$. In Wasser schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (H., *Ann. d. Physik* **115**, 454; *J.* **1861**, 443).

Glykolsäure-thiosulfat, Thioschwefelsäure-S-[carboxymethyl]-ester $C_2H_4O_5S_2 = HO_3S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen einer wäßr. Lösung von Natriumthiosulfat mit der (durch Natriumcarbonat neutralisierten) Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure; man engt ein und fällt durch Bariumchlorid das Bariumsalz (PURGOTTI, *G.* **22** I, 422). — $K_2C_2H_2O_5S_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (P.). — $Ag_2C_2H_2O_5S_2$. Niederschlag (P.). — $BaC_2H_2O_5S_2 + 2H_2O$. Rhombisch pyramidale (BOERIS, *R. A. L.* [5] **3** I, 200) Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Wird von Salzsäure leicht in Bariumsulfat und Thioglykolsäure zerlegt (P.).

Glykolsäure-nitrat, Salpetersäure-[carboxymethyl]-ester $C_2H_3O_5N = O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 25 g Glykolsäure rasch in 30 g Salpetersäure (D: 1,45), setzt unter Kühlen 25 g konz. Schwefelsäure hinzu, gießt die Masse nach einiger Zeit auf ein Gemisch von 100 g Eis und 50 g Wasser, extrahiert die Flüssigkeit unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 0° nacheinander mit 100 und 50 ccm Äther und reinigt das Rohprodukt durch Umlösen aus einem 40° warmen Gemisch von 9 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin. Als Nebenprodukt entsteht das Nitrat der Glykoloylglykolsäure $O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 240) (DUVAL, *Bl.* [3] **29**, 601, 678). — Prismen. F: 54,5°. Sehr zerfließlich, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol, vor allem in Äther, unlöslich in Ligroin.

Hydroxylamin-O-essigsäure, O-[Carboxymethyl]-hydroxylamin $C_2H_5O_3N = H_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylbenzhydroximessigsäure $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5): N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Salzsäure (WERNER, *B.* **26**, 1569). — Sirup, der über Schwefelsäure gummiartig eintrocknet (W., SONNENFELD, *B.* **27**, 3352). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (W., S.). — $AgC_2H_4O_3N$. Krystalle. Zersetzt sich am Lichte und in der Wärme (W., S.). — $C_2H_5O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (W., S.).

Hydroxylamin-N-essigsäure $C_2H_5O_3N = HO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 385.

Derivate der Glykolsäure, welche durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxylfunktion und der Hydroxylfunktion) entstanden sind.

Oxyessigsäuremethylester, Glykolsäuremethylester $C_3H_6O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von glykolsaurem Natrium mit Chloressigsäuremethylester und Methylalkohol im Druckrohr auf 160° (SCHREINER, *A.* **197**, 5). — Kp_{760}: 151,2° (korr.). D^0: 1,1868; D^{18}: 1,1677; D^{51}: 1,1332; D^{81}: 1,1017.

Methoxyessigsäuremethylester, Methylätherglykolsäuremethylester $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloressigsäuremethylester und Natriummethylat (SCHREINER, *A.* **197**, 8; vgl. FÖLSING, *B.* **17**, 486; PALOMAA, *B.* **42**, 1300). Durch Einw. von Methyljodid auf methoxyessigsaures Silber (P., *B.* **42**, 1301). — Flüssig. $Kp_{763,1}$: 131,06—131,12°; D^{15}: 1,0579 (P.). — Wird selbst von Alkalien nicht leicht verseift (SCH.).

Äthoxyessigsäuremethylester, Äthylätherglykolsäuremethylester $C_5H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloressigsäuremethylester und Natriumäthylat (SCHREINER, *A.* **197**, 8). Aus Äthoxyacetonitril und methylalkoholischer Salzsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 306). — Kp_{734}: 147—148° (G.); Kp: 148° (FÖLSING, *B.* **17**, 486). D^0: 1,0145; D^{26}: 0,9854; D^{55}: 0,9541 (SCH., *A.* **197**, 21).

Propyloxy-essigsäure-methylester, Propylätherglykolsäuremethylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloressigsäuremethylester und Natriumpropylat (SCHREINER, *A.* **197**, 8). — Kp_{760}: 178,5° (korr.) (SCH., *A.* **197**, 8). D^0: 0,9850; D^4: 0,9811; D^{45}: 0,9380; D^{80}: 0,9018 (SCH., *A.* **197**, 21).

Diglykolsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diglykolsäurechlorid und Methylalkohol (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 65). — Tafeln (aus Äther). F: 36°.

Nitrat des Glykolsäuremethylesters $C_3H_5O_5N = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf den Glykolsäureester unter Vermeidung einer starken Temperatursteigerung (DUVAL, *C. r.* **137**, 1263). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 165° (Zers.); Kp_{28}: 82,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Oxyessigsäureäthylester, Glykolsäureäthylester $C_4H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und glykolsaurem Natrium bei 150° (HEINTZ, *J.* **1861**, 446; vgl. SCHREINER, *A.* **197**, 5). Aus Chloressigsäureäthylester, Natriumacetat und Alkohol bei 150° (HEINTZ, *A.* **123**, 326). Aus Polyglykolid und absolutem Alkohol bei 200° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* [2] **30**, 109). — *Darst.* Aus Glykolsäure durch Kochen mit Äthylalkohol, der 1 % Chlorwasserstoff enthält (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3254, 3256). Durch 24-stündiges Kochen von 100 g Glykolsäure, 200 g käuflichem absolutem Alkohol und 75 g entwässertem Kupfersulfat (CLEMMENSEN, HEITMANN, *Am.* **42**, 326). — Kp_{760}: 160° (korr.); D^0: 1,1078; D^{23}: 1,0826; D^{46}: 1,0584; D^{82}: 1,0180 (SCH.). — Gibt mit Phosphorpentachlorid in der Kälte Chloressigsäureäthylester (HENRY, *B.* **3**, 705), mit überschüssigem PCl_5 bei 150° Chloracetylchlorid und Äthylchlorid (FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 344). Verseifungsgeschwindigkeit: FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1009. Verbindet sich mit Calciumchlorid (FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 340). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid *a.a*-Diphenyl-äthylenglykol $HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 2063). Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

Methoxyessigsäureäthylester, Methylätherglykolsäureäthylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Natriummethylat (SCHREINER, *A.* **197**, 8; vgl. FÖLSING, *B.* **17**, 486; PALOMAA, *B.* **42**, 1300). Durch Einw. von Äthyljodid auf methoxyessigsaures Silber (P., *B.* **42**, 1302). Aus Methoxyacetonitril und alkoholischer Salzsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 307). — Flüssig. $Kp_{747,5}$: 143,9—143,95° (P.); Kp_{730}: 130—131° (G.). D^{15}: 1,0118 (P.).

Äthoxyessigsäureäthylester, Äthylätherglykolsäureäthylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Äthoxyessigsäure mit Äthyljodid und absolutem Alkohol bei 14-tägigem Erhitzen auf 100° (HEINTZ, *A.* **129**, 40). Aus Chloressigsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absolutem Alkohol (HENRY, *B.* **4**, 706; SCHREINER, *A.* **197**, 8); diese Reaktion verläuft bei Verwendung kleiner Portionen nicht glatt (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **65**, 480). Aus rohem Diazoessigsäureester und Alkohol beim Erwärmen (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 424), während reiner Diazoessigsäureester selbst bei 100° im Druckrohr nicht mit Alkohol reagiert (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 358). Aus Äthoxyacetonitril und alkoholischer Salzsäure (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 305; SOMMELET, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 501; *Bl.* [4] **1**, 375). Beim Erhitzen von Chloressigsäurephenylester mit Natriumäthylat auf 130° (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 962). — Kp: 158,4° (SCHREINER, *A.* **197**, 8),

156—157° (SOMMELET); Kp_{760}: 152° (FÖLSING, *B.* 17, 486); Kp_{738}: 151—152° (GAUTHIER). D^0: 0,9996; D^{20}: 0,9766; D^{50}: 0,9445; D^{85}: 0,9068 (SCHR., *A.* 197, 21). — Trockner Bromwasserstoff bei 100° erzeugt zunächst Äthoxyessigsäure, dann Glykolsäure (FÖLSING, *B.* 17, 485). Wird durch überschüssiges Calciumhydroxyd in der Wärme zu Äthoxyessigsäure verseift (HEINTZ, *A.* 129, 41). Überschüssiges Ammoniak erzeugt Äthoxyacetamid (HEINTZ, *A.* 129, 42). Kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natrium zu Äthoxyacetylaceton (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 510; *Bl.* [4] 1, 382). Bei der Einw. von Natrium auf Äthylätherglykolsäureäthylester entsteht Diäthoxyacetessigsäureester $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CONRAD, *B.* 11, 58; vgl. GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 706). Behandelt man Äthylätherglykolsäureäthylester mit Natrium und das Einwirkungsprodukt mit Äthyljodid, so entsteht neben Diäthoxyacetessigsäureäthylester eine bei 270° siedende Verbindung $C_{12}H_{22}O_5$ (C.; G., W.). Äthoxyessigsäureäthylester gibt bei Einw. von Methylmagnesiumjodid β-Oxy-α-äthoxy-β-methyl-propan $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (Bd. I, S. 480) (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; *Bl.* [3] 31, 302; S., *A. ch.* [8] 9, 524; B., S., D. R. P. 177615; *C.* 1906 II, 1791).

Propyloxy-essigsäure-äthylester, Propylätherglykolsäureäthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Natriumpropylat (SCHREINER, *A.* 197, 8). — Kp_{760}: 184,5° (korr.). D^0: 0,9760; D^4: 0,9721; D^{54}: 0,9230; D^{99}: 0,8861 (SCH., *A.* 197, 21).

Isoamyloxy-essigsäure-äthylester, Isoamylätherglykolsäureäthylester $C_9H_{18}O_3 = C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Isoamylätherglykolsäure mit Äthyljodid und absolutem Alkohol bei 4-tägigem Erhitzen im Wasserbad (SIEMENS, *J.* 1861, 451). — Kp: 212°.

Acetoxyessigsäureäthylester, Acetylglykolsäureäthylester $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und trocknem Natriumacetat bei ca. 170° (HEINTZ, *A.* 123, 329) oder aus Bromessigsäureäthylester und alkoholischem Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 370). Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit Essigsäure und Toluol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 426). Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte alkalische Lösung von Acetursäureäthylester $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CURTIUS, *B.* 17, 1673). — Flüssig. Kp: 179° (H.); Kp_{760}: 175—177° (C.). D^{17}: 1,0993 (H.). Löslich in viel Wasser (H.). — Wird durch (1/2 Mol.-Gew.) Calciumhydroxyd in der Kälte zu acetylglykolsaurem Calcium verseift (H., *A.* 123, 338), durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zu essigsaurem und glykolsaurem Kalium (GAL, *A.* 142, 371). Liefert bei der Destillation über Ätzkali Essigester und glykolsaures Kalium (GAL). Jodwasserstoffgas zerlegt den Ester schon in der Kälte in Essigsäure, Essigester und Äthyljodid (SENFF, *A.* 208, 275), Bromwasserstoffsäure spaltet ihn bei 100° in Essigsäure, Bromessigsäure und Äthylbromid (GAL). Ammoniak liefert Glykolsäureamid und Acetamid (H.).

Propionyloxy-essigsäure-äthylester, Propionylglykolsäureäthylester $C_7H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigester und wasserfreiem Natriumpropionat bei 30-stündigem Erhitzen auf 175° (SENFF, *A.* 208, 270). — Flüssigkeit. Kp: 200° bis 201°. D^{22}: 1,0052. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas reichlicher in heißem.

Butyryloxy-essigsäure-äthylester, Butyrylglykolsäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigsäureester und alkoholischem Kaliumbutyrat bei 100° (GAL, *A.* 142, 372). Aus Chloressigester und Alkalibutyrat (SENFF, *A.* 208, 270). — Kp: 205—207° (G.). $D^{22,5}$: 1,0288 (S.). — Zerfällt beim Destillieren über feuchtem Kali in Buttersäureester und Kaliumglykolat (G.).

Isobutyryloxy-essigsäure-äthylester, Isobutyrylglykolsäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Alkaliisobutyrat (SENFF, *A.* 208, 270). — Kp: 197—198°. $D^{22,5}$: 1,0240.

Oxalyl-bis-glykolsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 3,15 g wasserfreier Oxalsäure in 8 g Diazoessigester; man versetzt schließlich noch mit 2,4 g Diazoessigester und erwärmt bis zur Lösung (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 360). — Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 58°. Wenig löslich in kaltem Äther. — Zerfällt mit Hydrazinhydrat in Oxalsäuredihydrazid und Glykolsäurehydrazid.

Succinyl-bis-glykolsäureäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 28 g Bernsteinsäure in 54 g Diazoessigester unter Erwärmen (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 361). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 72,5°. Leicht löslich in heißem Äther und Alkohol.

Carbäthoxyglykolsäureäthylester $C_7H_{12}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit Chlorameisensäureester auf 100°, neben Kohlensäurediäthylester und Polyglykolid (?) (HEINTZ, *A.* 154, 264). — Ätherisch riechende Flüssigkeit.

Kp: ca. 240°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Schütteln mit Kalk und Barytwasser Salze, welche leicht in kohlensaures und glykolsaures Salz zerfallen.

Carbonyl-bis-glykolsäureäthylester $C_9H_{14}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bleibt mit Phosgen gesättigter Glykolsäureäthylester einige Zeit stehen, so scheidet sich Polyglykolid aus, während Chlorameisensäureester und Carbonyl-bis-glykolsäureester gelöst bleiben und von unverändertem Glykolsäureester durch fraktionierte Destillation getrennt werden (HEINTZ, *A.* **154**, 258). — Dickflüssig. Kp: ca. 280°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Verseifen mit Erden entstehen anscheinend zunächst Salze der Carbonyldiglykolsäure, die äußerst leicht in kohlensaure und glykolsaure Salze zerfallen.

Chlorformyl-glykolsäure-äthylester $C_5H_7O_4Cl = ClCO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Glykolsäureester mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorkohlenoxyd im Druckrohr auf 60° (THIELE, DENT, *A.* **302**, 262). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{717}: 182—183° (geringe Zersetzung); Kp_{80}: 113°.

Aminoformyl-glykolsäure-äthylester, Carbaminyl-glykolsäureäthylester $C_5H_9O_4N = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorformylglykolsäureäthylester (s. o.) durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die Benzollösung (THIELE, DENT, *A.* **302**, 263). — Prismen (aus Benzol). F: 61°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Ureidoformyl-glykolsäure-äthylester, Allophanyl-glykolsäureäthylester $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Cyansäuredampf in Glykolsäureester (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1577). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 144°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Nitraminoformyl-glykolsäure-äthylester, Nitrocarbaminylglykolsäureäthylester $C_5H_8O_6N_2 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminoformylglykolsäureester (s. o.) durch Einw. von Äthylnitrat in konz. Schwefelsäure (THIELE, DENT, *A.* **302**, 263). — Blättchen (aus Benzol). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — $AgC_5H_7O_6N_2$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Ammoniak und Essigsäure.

Diglykolsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diglykolsäure (S. 234) mit Alkohol und Chlorwasserstoff (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 66). Aus dem Silbersalz der Diglykolsäure mit Äthyljodid (HEINTZ, *A.* **144**, 101). Aus Chloressigsäureäthylester durch Erhitzen mit trocknem Natriumcarbonat auf 180—200° (H., *A.* **144**, 95). Aus Chloressigsäureäthylester und glykolsaurem Natrium bei 24-stündigem Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 130—150°, neben viel Glykolsäureester (H., *A.* **147**, 200; vgl. *Ann. d. Physik* **114**, 448). Aus der Natriumverbindung des Glykolsäureäthylesters und Chloressigester in ätherischer Lösung (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **145**, 71). Durch Eintröpfeln von konz. wäßr. Flußsäure in die Lösung von Diazoessigsäureäthylester in wenig Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 431). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 240° (H., *A.* **144**, 102); Kp_{710}: 243—245° (C.); Kp_{20}: 129—130° (J., G.); Kp_{12}: 130° (A., B.). Schwerer als Wasser (H., *A.* **144**, 102; C.). Kaum löslich in kaltem Wasser (C.), löslich in kochendem unter Zersetzung (H., *A.* **144**, 102), leicht löslich in Alkohol und Äther (C.).

Saures Sulfat des Glykolsäureäthylesters $C_4H_8O_6S = HO \cdot O_2S \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht, wenn man zu einer Lösung von 80 g Glaubersalz in 200 ccm Wasser 20 g Diazoessigester setzt, verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzufügt und schüttelt (HOLMBERG, *B.* **41**, 1343). — $NaC_4H_7O_6S$. Blätter (aus siedendem Alkohol). An feuchter Luft zerfließlich. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

Saures Thiosulfat des Glykolsäureäthylesters $C_4H_8O_5S_2 = HO_3S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 24 g Chloressigsäureester, gelöst in 50 g Alkohol, mit 50 g Natriumthiosulfat, gelöst in 80 g Wasser (PURGOTTI, *G.* **22** I, 424). — $NaC_4H_7O_5S_2$. Monoklin prismatische (BOERIS, *G.* **22** I, 426; *R. A. L.* [5] **3** I, 199) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (P.). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Schwefeldioxyd, Natriumsulfat und $S(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (P.).

Nitrat des Glykolsäureäthylesters $C_4H_7O_5N = O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glykolsäureäthylester und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] **28**, 424). Entsteht neben Glykolsäureäthylester, wenn man 30 g Diazoessigester zu einer Lösung von 30 g Natriumnitrat in 100 g Wasser setzt, wenig verdünnte Salpetersäure hinzufügt und schüttelt (HOLMBERG, *B.* **41**, 1342). — Farbloses Öl von angenehmem Geruch; Kp_{752}: 180—182° (HE.); Kp_{20}: 75—77° (Ho.). D^{15}: 1,2112 (HE.); D_4^{20}: 1,235 (Ho.). — Explodiert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (HE.; Ho.).

Oxyessigsäurepropylester, Glykolsäurepropylester $C_5H_{10}O_3$ = HO·CH_2·CO_2·CH_2·CH_2·CH_3. *B.* Aus Chloressigsäurepropylester und glykolsaurem Natrium (SCHREINER, *A.* **197**, 5). — Kp_{760}: 170,5° (korr.). D^0: 1,0640; D^{18}: 1,0621; D^{53}: 1,0234; D^{88}: 0,9896 (SCH., *A.* **197**, 21).

Methoxyessigsäurepropylester, Methylätherglykolsäurepropylester $C_6H_{12}O_3$ = CH_3·O·CH_2·CO_2·CH_2·CH_2·CH_3. *B.* Aus Chloressigsäurepropylester und Natriummethylat (SCHREINER, *A.* **197**, 8; vgl. FÖLSING, *B.* **17**, 486; PALOMAA, *B.* **42**, 1300). Aus dem Silbersalz der Methylätherglykolsäure durch Propyljodid (PALOMAA, *B.* **42**, 1302). — Flüssig. $Kp_{759,5}$: 165,2—165,4°. D^{15}: 0,9897 (P.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (P.).

Äthoxyessigsäurepropylester, Äthylätherglykolsäurepropylester $C_7H_{14}O_3$ = C_2H_5·O·CH_2·CO_2·CH_2·CH_2·CH_3. *B.* Aus Chloressigsäurepropylester mit Natriumäthylat (SCHREINER, *A.* **197**, 8). — Kp_{760}: 166° (korr.) (SCH., *A.* **197**, 8). D^0: 0,9944; D^{25}: 0,9624; D^{55}: 0,9307; D^{86}: 0,8978 (SCH., *A.* **197**, 21).

Propyloxy-essigsäure-propylester, Propylätherglykolsäurepropylester $C_8H_{16}O_3$ = CH_3·CH_2·CH_2·O·CH_2·CO_2·CH_2·CH_2·CH_3. *B.* Aus Chloressigsäurepropylester und Natriumpropylat (SCHREINER, *A.* **197**, 8). — Kp_{760}: 192° (korr.) (SCH., *A.* **197**, 8). D^0: 0,9778; D^{22}: 0,9567; D^{50}: 0,9195; D^{85}: 0,8727 (SCH., *A.* **197**, 21).

Äthoxyessigsäureisobutylester, Äthylätherglykolsäureisobutylester $C_8H_{16}O_3$ = C_2H_5·O·CH_2·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von Äthoxyessigsäure und Isobutylalkohol in der Kälte mit Chlorwasserstoff (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 490; *Bl.* [4] **1**, 367). — Flüssig. Kp_{755}: 186° (korr.).

Glykolsäure-d-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_7H_{14}O_3$ = HO·CH_2·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)$·C_2H_5. $D^{20}_{4\,vac}$: 1,0045 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 15). Rotation und Rotationsdispersion: W., Ж. **30**, 767; *C.* **1899** I, 327; *Ph. Ch.* **55**, 15.

d-Amyl-äther-glykolsäure-d-amyl-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{12}H_{24}O_3$ = C_2H_5·$CH(CH_3)$·CH_2·O·CH_2·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)$·C_2H_5. *B.* Aus Chloressigsäure-d-amylester und Natrium-d-amylat (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **13**, 463). — Kp: 249—251°. D^{20}: 0,922. $[\alpha]_D$: 3,02°.

dl-Amyl-äther-glykolsäure-d-amyl-ester (vgl. Bd. I, S. 385, 388) $C_{12}H_{24}O_3$ = C_2H_5·$CH(CH_3)$·CH_2·O·CH_2·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)$·C_2H_5. *B.* Aus Chloressigsäure-d-amylester und Natrium-dl-amylat (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **13**, 463). — Kp: 254—255°. $D^{18,5}$: 0,923. $[\alpha]_D$: 0,78°.

d-Amyl-äther-glykolsäure-dl-amyl-ester (vgl. Bd. I, S. 385, 388) $C_{12}H_{24}O_3$ = C_2H_5·$CH(CH_3)$·CH_2·O·CH_2·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)$·C_2H_5. *B.* Aus Chloressigsäure-dl-amylester und Natrium-d-amylat (GU., GA., *Bl.* [3] **13**, 463). — Kp: 249—251°. D^{19}: 0,917. $[\alpha]_D$: 2,48°.

Äthoxyessigsäureisoamylester, Äthylätherglykolsäureisoamylester $C_9H_{18}O_3$ = C_2H_5·O·CH_2·CO_2·C_5H_{11}. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von Äthylätherglykolsäure und Isoamylalkohol in der Kälte mit Chlorwasserstoff (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 491; *Bl.* [4] **1**, 367; vgl. auch SIEMENS, *J.* **1861**, 452). — Flüssig. Kp_{756}: 204—205° (So.).

Glykolsäuretrichloräthylidenester $C_4H_3O_3Cl_3$ = $\begin{matrix}CH_2\cdot O\\ \vert \\ CO\cdot O\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CCl_3$ s. Syst. No. 2738.

Oxyacetyl-oxyessigsäure, Glykoloyl-glykolsäure $C_4H_6O_5$ = HO·CH_2·CO·O·CH_2·CO_2H. *B.* Durch Einwirkung etwa eines Äquivalents Bariumhydroxyd auf die 15%ige wäßrige Lösung des Diazotetronsäureanhydrids $O\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot C\cdot O\cdot N\\ CO\cdot C\text{——}N\end{matrix}$ (Syst. No. 4640) bei 0° (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 146). — Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus Äther). F: 99° bis 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 200° ein hochschmelzendes Produkt (Polyglykolid ?), beim Kochen mit Wasser Glykolsäure. Gibt keine Eisenchloridreaktion.

Glykolsäureanhydrid $C_4H_6O_5$ = HO·CH_2·CO·O·CO·CH_2·OH (?). *B.* Bei längerem Erhitzen von Glykolsäure auf dem Wasserbade (DRECHSEL, *A.* **127**, 154; FAHLBERG, *J. pr.* [2] **7**, 336; FITTIG, THOMSON, *A.* **200**, 79). Glykolsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid ausgesetzt (F.). — Krystallinisches Pulver. F: 128—130° (F.). Unlöslich in Äther, Alkohol und kaltem Wasser (F.). Geht beim Erhitzen in Polyglykolid über (F.). — Löst sich in kochendem Wasser unter Bildung von Glykolsäure (F.).

Über ein beim Erhitzen von Glykolsäure mit Essigsäureanhydrid entstehendes Produkt der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ vgl. Böttinger, *Ch. Z.* **24**, 619.

Glykolid $\begin{matrix} H_2C\cdot O\cdot CO \\ OC\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ **und Polyglykolid,** sowie **Diglykolsäureanhydrid** $\begin{matrix} OC\cdot O\cdot CO \\ H_2C\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ s. Syst. Nr. 2759.

Glykoloyl-glykolsäure-äthylester (?) $C_6H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Entsteht neben Glykolsäureäthylenester und Glykol, wenn man Mononatriumglykol und Chloressigester erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Phosphorpentoxyd im Vakuum destilliert (Bischoff, Walden, *B.* **27**, 2943; vgl. Heintz, *A.* **147**, 203). — Körner (aus Alkohol). F: 64°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, wenig in kaltem Wasser, schwer in Benzol, Aceton, Äther und Ligroin.

Nitrat der Glykoloylglykolsäure $C_4H_5O_7N = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Glykolsäurenitrats durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Glykolsäure; scheidet sich beim Umlösen des Glykolsäurenitrats aus einer Benzol-Ligroin-Mischung ab (Duval, *Bl.* [3] **29**, 678). — Schwach ambrafarbenes Öl. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Äthoxyessigsäureanhydrid, Äthylätherglykolsäureanhydrid $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetylchlorid und äthoxyessigsaurem Kalium (Sommelet, *A. ch.* [8] **9**, 493; *Bl.* [4] **1**, 369). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{25}: 142—143°.

Oxyessigsäurechlorid, Glykolsäurechlorid $C_2H_3O_2Cl = HO\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Glykolsäure und Phosphorpentachlorid (Fahlberg, *J. pr.* [2] **7**, 343). — Nicht flüchtig.

Äthoxyacetylchlorid, Äthylätherglykolsäurechlorid $C_4H_7O_2Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Äthylätherglykolsäure mit Phosphortrichlorid (Henry, *B.* **2**, 276). Aus Äthylätherglykolsäure mit reinem Thionylchlorid bei 40—60° (Sommelet, *A. ch.* [8] **9**, 492; *Bl.* [4] **1**, 368). — Flüssig. Kp: 127—128° (H.); D^1: 1,145 (H.). — Liefert bei der Einw. von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Diphenylmethan (S.).

Acetoxy-acetylchlorid, Acetylglykolsäurechlorid $C_4H_5O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Zutropfen von Phosphortrichlorid zu geschmolzener Acetylglykolsäure (Anschütz, Bertram, *B.* **36**, 467). — Flüssig. Kp_{760}: 147—160° (partielle Zersetzung); Kp_{14}: 54°; D: 1,2675 (A., B.). — Gibt mit Natriummalonester Tetronsäurecarbonsäureester $CH_2\langle\begin{matrix} C(OH) = C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) (A., B.). Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid in CS_2 ω-Oxy-acetophenon und Acetophenon (A., Förster, *A.* **368**, 89).

Diglykolsäure-dichlorid $C_4H_4O_3Cl_2 = ClOC\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Diglykolsäure (S. 234) und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (Anschütz, Biernaux, *A.* **273**, 64). — Öl. Kp_{12}: 116°.

Äthanolamid, Oxyacetamid, Glykolsäureamid $C_2H_5O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Glykolsäureester mit wäßr. Ammoniak (Heintz, *J.* **1861**, 446). Durch Erwärmen von Polyglykolid mit Ammoniak (Dessaignes, *A.* **89**, 343). Beim Erhitzen von saurem tartronsaurem Ammonium (D., *A.* **89**, 342). Durch Erhitzen von Formaldehydcyanhydrin mit wenig Wasser auf 100° (Sachs, Warunis, *B.* **37**, 2636 Anm.). — Rhombische (Haushofer, *Z. Kr.* **7**, 269; *J.* **1882**, 362) Krystalle. F: 120° (He., *J.* **1861**, 446; Sa., W.), 115° (Scholl, Schöfer, *B.* **34**, 873). Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (D.). Das Salzbildungsvermögen gegenüber Salzsäure ist minimal (Hantzsch, Voegelen, *B.* **34**, 3154). Löst kein Kupferoxydhydrat (He., *A.* **123**, 316). — Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 785. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in NH_3 und Glykolsäure (He., *A.* **123**, 316). Die gleiche Zersetzung tritt beim Eindunsten mit Salzsäure oder Salpetersäure schon in der Kälte ein (He., *A.* **123**, 317).

Dimolekulares Glykolsäureisoamid, dimolekulares Glykolsäureiminohydrin $C_4H_{10}O_4N_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot NH_2:C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (?). Das Molekulargewicht, in alkoholischer Lösung ebullioskopisch bestimmt, entspricht der Formel $(C_2H_5O_2N)_2$ (Hantzsch, Voegelen, *B.* **34**, 3149). Für diese spricht auch die elektrische Leitfähigkeit (H., V.). Durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in wäßriger Lösung findet man infolge weitgehender Ionisation die einfache Formel $C_2H_5O_2N$ (H., V.; vgl. Eschweiler, *B.* **30**, 1002). — *B.* Neben Trimethylamintricarbonsäuretrinitril und anderen Produkten beim Erhitzen von Glykolsäurenitril mit Wasser allein oder unter Zusatz von etwas Formaldehyd auf 130° (E., *B.* **30**, 1001). Man führt Glykolsäurenitril durch Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung in salzsauren Glykolsäureiminoäthyläther über und

behandelt dessen Lösung in Eiswasser mit frisch gefälltem Silberoxyd (H., V., *B.* **34**, 3149). — Blättchen (aus viel Alkohol). F: 162—163° (H., V.). Leicht löslich in Wasser; 100 Tle. Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,1 g (E., D. R. P. 97558; *C.* **1898** II, 527). Die wäßrige Lösung scheidet mit Calciumchloridlösung schon in der Kälte glykolsaures Calcium aus (E.). — Hydrochlorid. Blättchen. F: 135° (E., D. R. P. 97558; *C.* **1898** II. 527). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Nitrat. Nadeln. F: 95° (E.). — Sulfat. Blättchen. Zersetzt sich bei 150° (E.).

N.N'-Bis-oxyacetyl-harnstoff, symm. Diglykoloyl-harnstoff $C_5H_8O_5N_2$ = HO·CH_2·CO·NH·CO·NH·CO·CH_2·OH. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Glykolsäureäthylester und Harnstoff in siedendem Alkohol (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 326). Beim Kochen von Glykoloylcyanamid mit 10%iger Schwefelsäure (C., H.). — Platten (aus Benzol). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Wird beim Kochen mit kaustischen Alkalien unter Ammoniakentwicklung zersetzt. — $Ag_2C_5H_6O_5N_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. Enthält nach dem Trocknen bei 100° noch $1^1/_2$ Mol. Wasser.

Glykoloylcyanamid $C_3H_4O_2N_2$ = HO·CH_2·CO·NH·CN. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf Glykolsäureester und Thioharnstoff in siedendem absolutem Alkohol, neben Glykoloylthiocyanat (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 335). — Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 217° sich zu zersetzen, schmilzt vollkommen bei 237°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, leicht in warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther. Leicht löslich in kalten Alkalien. — Geht beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure in Diglykoloylharnstoff über.

Methoxyacetamid, Methylätherglykolsäureamid $C_3H_7O_2N$ = CH_3·O·CH_2·CO·NH_2. *B.* Aus Methoxyacetonitril und Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 307). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). F: 92°.

Äthoxyacetamid, Äthylätherglykolsäureamid $C_4H_9O_2N$ = C_2H_5·O·CH_2·CO·NH_2. *B.* Aus Äthoxyessigsäureäthylester und wäßrigem Ammoniak beim Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit im Vakuum bei 30° (SOMMELET, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 493, 501; *Bl.* [4] **1**, 369, 375; vgl. HEINTZ, *A.* **129**, 42). Aus Äthoxyacetonitril und Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 304). Aus Chloracetamid und Natriumäthylat (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **65**, 480). — Blättchen (aus Benzol). F: 82,5° (So.), 80° (gleichzeitige Sublimation) (G.; v. W.; SCHOLL, SCHÖFER, *B.* **34**, 873). Kp_{758}: 225° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* [2] **30**, 108). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff (So.). — Zerfällt beim Eindunsten mit Salzsäure schon in der Kälte in Salmiak und Äthylätherglykolsäure (HEINTZ, *A.* **129**, 43). Liefert mit Brom und Kalilauge N-Äthoxymethyl-N'-äthoxyacetyl-harnstoff C_2H_5·O·CH_2·CO·NH·CO·NH·CH_2·O·C_2H_5 (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2736).

N-Äthoxymethyl-N'-äthoxyacetyl-harnstoff $C_8H_{16}O_4N_2$ = C_2H_5·O·CH_2·CO·NH·CO·NH·CH_2·O·C_2H_5. *B.* Aus Äthoxyacetamid (2 Mol.-Gew.) mit Brom (1 Mol.-Gew.) und Kalilauge (2 Mol.-Gew.) (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2736). — Nadeln (aus Wasser). F: 80°. — Spaltet sich beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Formaldehyd, Äthoxyessigsäure, Alkohol, Ammoniak und Kohlensäure.

Propyloxy-acetamid, Propylätherglykolsäureamid $C_5H_{11}O_2N$ = CH_3·CH_2·CH_2·O·CH_2·CO·NH_2. *B.* Aus Propyloxy-acetonitril und Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 308). — Krystalle (aus Äther). F: 63°.

Isobutyloxy-acetamid, Isobutylätherglykolsäureamid $C_6H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2$CH·CH_2·O·CH_2·CO·NH_2. *B.* Aus Isobutyloxyacetonitril und Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 309). — Krystalle (aus Äther). F: 76°.

Acetoxyacetamid, Acetylglykolsäureamid $C_4H_7O_3N$ = CH_3·CO·O·CH_2·CO·NH_2. *B.* Beim Erwärmen von Glykolsäureamid mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3155). Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine verdünnte ätherische Lösung des Acetylglykolsäurechlorids (ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **36**, 468). — Nadeln (aus Äther oder Alkohol + Äther) (A., B.). F: 93—95° (A., B.), 92° (H., V.).

Diäthylmalonyl-bis-glykolsäureamid $C_{11}H_{18}O_6N_2$ = $(C_2H_5)_2C(CO·O·CH_2·CO·NH_2)_2$. *B.* Aus diäthylmalonsaurem Natrium und Chloracetamid mit etwas Jodnatrium bei 110° bis 120° (EINHORN, *A.* **359**, 184). — Krystalle (aus Wasser). F: 126°.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-monoamid, Diglykolsäuremonoamid, Diglykolamidsäure $C_4H_7O_4N$ = HO_2C·CH_2·O·CH_2·CO·NH_2. *B.* Beim Erhitzen von Diglykolsäurediamid mit Wasser auf 100° (HEINTZ, *A.* **144**, 106). — *Darst.* Man trägt in die wäßr. Suspension von Diglykolsäureimid (Syst. No. 4298) eine warme konz. Lösung der äquivalenten Menge Baryt ein, fällt mit CO_2 und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Man

entzieht dem Rückstande durch kochenden Alkohol diglykolamidsaures Ammonium und Diglykolsäureimid; man löst den Rest in Wasser und fällt mit Alkohol diglykolamidsaures Barium, das man mit H_2SO_4 zerlegt (H., *A.* **128**, 140). — Rhombische (SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 117) Prismen. F: 135° (sintert von 125—130° an) (H., *A.* **128**, 146). Nicht ganz leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., *A.* **128**, 146). — $Ba(C_4H_6O_4N)_2 + H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *A.* **128**, 142).

Diglykolsäureimid $C_4H_5O_3N = O(CH_2 \cdot CO)_2NH$ s. Syst. No. 4298.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-diamid, Diglykolsäurediamid, Diglykolsäureamid $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus rohem, nicht destilliertem Ester der Diglykolsäure und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (HEINTZ, *A.* **144**, 103). — Rhombische Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Diglykolsäureimid. Geht beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° in Diglykolamidsäure über. Alkalien spalten leicht in Ammoniak und Diglykolsäure. Bildet mit Salzsäure eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser in Salmiak und Diglykolsäure zerfällt.

Äthanolnitril, Oxyacetonitril, Glykolsäurenitril, Formaldehyd-cyanhydrin $C_2H_3ON = HO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 40%igem Formaldehyd und Blausäure unter Zusatz einiger Tropfen konz. Kalilauge, Pottasche-Lösung oder Kaliumcyanid-Lösung (ULTÉE, *R.* **28**, 249). Durch mehrstündiges Erhitzen molekularer Mengen 40%iger Formaldehydlösung mit 16%iger Blausäure im siedenden Wasserbad (HENRY, *C. r.* **110**, 759; *Bl.* [3] **4**, 402). — Farbloses Öl. Erstarrt nicht bei —72° (HE.). Kp_{759}: 183° (geringe Zers.); Kp_{24}: 119° (HE.); Kp_{16}: 103° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 189); Kp_{10}: 98° (WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 153). D^{12}: 1,100 (HE.); D^{19}: 1,1039 (UL.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (HE.). Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 190. n_D^{19}: 1,41168 (UL.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 257,1 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 961). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,843 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 153, 178). Dielektrizitätskonstante: WA., *Ph. Ch.* **46**, 178. — Polymerisiert sich zuweilen rasch zu einer farblosen Krystallmasse (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 189). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Glykolsäureamid (WARUNIS, SACHS, *B.* **37**, 2636 Anm.). Wird durch konz. Salzsäure zu Glykolsäure verseift (HE., *C. r.* **110**, 760; *Bl.* [3] **4**, 402). Liefert mit Ammoniak je nach den Versuchsbedingungen die Nitrile $H_2N \cdot CH_2 \cdot CN$, $HN(CH_2 \cdot CN)_2$ und $N(CH_2 \cdot CN)_3$ (ESCHWEILER, *A.* **278**, 236, 238). Reagiert mit Dimethylamin unter Bildung von Dimethylaminoacetonitril (HENRY, DEWAEL, *C.* **1904** II, 1377), analog mit Diäthylamin (HE., D.; KL., *J. pr.* [2] **65**, 188), mit Piperidin (KL., MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4193), mit Anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 138098; *C.* **1903** I, 208) und mit Monomethylanilin (WARUNIS, SACHS, *B.* **37**, 2636). Gibt mit Natrium-Cyanessigester in heißem Alkohol α.α'-Dicyan-glutarsäure-diäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und in kaltem Alkohol α.β-Dicyan-propionsäure-äthylester $NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1458).

Methoxyacetonitril, Methylätherglykolsäurenitril $C_3H_5ON = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 40 g Chlordimethyläther und 125 g Quecksilbercyanid bei gewöhnlicher Temperatur (SOMMELET, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 497; *Bl.* [4] **1**, 372). Aus Chlordimethyläther und Cuprocyanid (GAUTHIER, *C. r.* **143**, 831; *A. ch.* [8] **16**, 306). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 120° (S.); Kp_{731}: 118—119°; D_4^{23}: 0,9373; n_D^{23}: 1,380 (G.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (G.). Löslich in Säuren und Alkalien (G.). — Reagiert in wasserfreiem Äther mit Aceton in Gegenwart von Natrium unter Bildung von $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (G., *A. ch.* [8] **16**, 332). Läßt sich durch Einw. von Methylmagnesiumjodid und nachfolgende Zersetzung des primären Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure in Methoxyaceton überführen (G., *A. ch.* [8] **16**, 318).

Äthoxyacetonitril, Äthylätherglykolsäurenitril $C_4H_7ON = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Äthoxyacetamid und Phosphorpentoxyd bei 150° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 494; *Bl.* [4] **1**, 369; vgl. HENRY, *B.* **6**, 260). Aus Chlormethyl-äthyl-äther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2Cl$ und Silbercyanid (S., *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 500; *Bl.* [4] **1**, 374). Aus 94 g Chlormethyl-äthyläther und 94 g Cuprocyanid (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 302). — Kp_{760}: 135,4° (korr.) (S.); $Kp_{758,5}$: 132—133° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* [2] **30**, 109); Kp_{750}: 134—135° (H.); Kp_{732}: 131—132° (G.). D^{20}: 0,9093 (N., TSCH.); D^6: 0,918 (H.); D_4^{20}: 0,9077 (G.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (H.). n_D^{20}: 1,388 (G.). Molekularrefraktion: G. — Bildet mit Bromwasserstoff eine in Äther unlösliche krystallisierte Verbindung, welche durch Wasser sofort gespalten wird (H.). Liefert bei der Einw. von Aceton in Äther in Gegenwart von Natrium die Verbindung $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; analog reagieren Methyläthylketon und Acetophenon (G.). Läßt sich durch Einw. von Alkyl- oder Aryl-magnesiumverbindungen bei nachfolgender Zersetzung der primären Reaktionsprodukte mit Wasser

in äthoxymethylierte Ketone $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ überführen (Béhal, Sommelet, *C. r.* **138**, 91; S., *A. ch.* [8] **9**, 514; *Bl.* [4] **1**, 384; G., *A. ch.* [8] **16**, 318).

Propyloxy-acetonitril, Propylätherglykolsäurenitril $C_5H_9ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Chlormethyl-propyl-äther und Silbercyanid (Sommelet, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 502; *Bl.* [4] **1**, 375) oder Cuprocyanid (Gauthier, *C. r.* **143**, 831; *A. ch.* [8] **16**, 308). — Flüssig. Kp_{758}: 151—152° (S.); Kp_{735}: 147—148°; D_4^{20}: 0,896; n_D^{20}: 1,402 (G.). Molekularrefraktion: G.

Isobutyloxy-acetonitril, Isobutylätherglykolsäurenitril $C_6H_{11}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Chlormethyl-isobutyl-äther und Silbercyanid (Sommelet, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 503; *Bl.* [4] **1**, 376) oder Cuprocyanid (Gauthier, *C. r.* **143**, 831; *A. ch.* [8] **16**, 309). — Flüssig. Kp_{44}: 80—82° (S.); Kp_{731}: 158—160°; D_4^{20}: 0,873; n_D^{20}: 1,404 (G.). Molekularrefraktion: G.

Isoamyloxy-acetonitril, Isoamylätherglykolsäurenitril $C_7H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Chlormethyl-isoamyl-äther und Silbercyanid (Sommelet, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 504; *Bl.* [4] **1**, 376) oder Cuprocyanid (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 310). — Flüssig. Kp_{44}: 99° (S.); Kp_{732}: 183—184°; D_4^{20}: 0,877; n_D^{20}: 1,414 (G.). Molekularrefraktion: G.

Formyloxy-acetonitril, Formylglykolsäurenitril $C_3H_3O_2N = OHC \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Chloracetonitril und Kaliumformiat (Henry, Dewael, *C.* **1904** II, 1377; H., *R.* **24**, 167). — Flüssig. Kp_{759}: 172—173°. D^{20}: 1,182. n_D^{20}: 1,40918. Unlöslich in Wasser.

Acetoxy-acetonitril, Acetylglykolsäurenitril $C_4H_5O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Chloracetonitril und Kaliumacetat (Henry, *Bl.* [2] **46**, 42; H., Dewael, *C.* **1904** II, 1377; H., *R.* **24**, 169). Aus dem Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Glykolaldehyd durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur (Fenton, *Soc.* **77**, 1296). — Kp: 177° (F.); Kp_{755}: 179—180°; D^{20}: 1,103; n_D^{20}: 1,4107 (H., D.). — Liefert mit konz. Salzsäure Chloressigsäure (H., *C. r.* **102**, 770; *Bl.* [2] **46**, 62). Gibt bei Behandlung der alkoholischen Lösung mit ammoniakalischer Silberoxydlösung Cyansilber und Formaldehyd (F.).

Propionyloxy-acetonitril, Propionylglykolsäurenitril $C_5H_7O_2N = C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Chloracetonitril und Kaliumpropionat (Henry, Dewael, *C.* **1904** II, 1377; H., *R.* **24**, 170). — Flüssig. Kp_{759}: 188—189°. D^{20}: 1,062. Unlöslich in Wasser. n_D^{20}: 1,41662.

Butyryloxy-acetonitril, Butyrylglykolsäurenitril $C_6H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Chloracetonitril und Kaliumbutyrat (Henry, Dewael, *C.* **1904** II, 1377; H., *R.* **24**, 170). — Flüssig. Kp_{758}: 200°. D^{20}: 1,021. Unlöslich in Wasser. n_D^{20}: 1,42131.

Nitrat des Glykolsäurenitrils $C_2H_2O_3N_2 = O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Silbernitrat-Jodacetonitril $C_2H_2NI + AgNO_3$ durch trockne Destillation im Vakuum (Scholl, Steinkopf, *B.* **39**, 4396). — Öl. Siedet unter 13 mm bei 69—70° unter schwacher Stickoxydentwicklung. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Explodiert bei raschem Erhitzen. Zersetzt sich in geschlossenen Gefäßen unter Grünfärbung.

Oxyacethydroxamsäure, Glykolhydroxamsäure $C_2H_5O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Das Kupfersalz entsteht, wenn man Bromacetaldehyd mit Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ in alkalischer Lösung erwärmt, mit Essigsäure neutralisiert und mit Kupferacetat versetzt (Velardi, *G.* **34** II, 73). — $CuC_2H_3O_3N$. Dunkelgrünes Krystallpulver.

Oxyacethydrazid, Glykolsäurehydrazid $C_2H_6O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Glykolsäureester und Hydrazinhydrat (Curtius, Schwan, *J. pr.* [2] **51**, 355). Beim Eintröpfeln von 4,5 g Hydrazinhydrat in 5,35 g mit etwas Alkohol vermischten Oxalyl-bisglykolsäureester, neben Oxalsäuredihydrazid (C., Sch., *J. pr.* [2] **51**, 365). Beim Versetzen von Benzoylglykolsäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat, neben Benzoylhydrazin; man filtriert von zunächstausgeschiedenem Benzoylhydrazin ab (C., *B.* **23**, 3029). — Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 93° (C., *B.* **23**, 3029). Schmeckt süß. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (C.). Reagiert neutral (C.). — Gibt beim Erhitzen auf 170° neben Wasser und etwas Ammoniak die Verbindung $\begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \\ CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4131) (C., Sch.). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung in der Kälte (C.). Das Monohydrochlorid liefert mit Natriumnitrit Glykolsäureazid (C., *J. pr.* [2] **52**, 225). Glykolsäurehydrazid wird durch

Alkalien in der Wärme in Glykolsäure und Hydrazin gespalten (C., *B.* **23**, 3030), durch Salzsäure schon in der Kälte verseift (C., SCH., *J. pr.* [2] **51**, 366). Verbindet sich mit Ketonen, Aldehyden und Acetessigester (C., SCH., *J. pr.* [2] **51**, 367). — $C_2H_6O_2N_2 + HCl$. *B.* Aus Glykolsäurehydrazid und wäßr. Salzsäure (C., SCH., *J. pr.* [2] **51**, 367 Anm.). Beim Stehen des Dihydrochlorids im Exsiccator (C., *J. pr.* [2] **52**, 225). — $C_2H_6O_2N_2 + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von Glykolsäurehydrazid (C., SCH., *J. pr.* [2] **51**, 367). Krystalle. F: 145—160°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_2H_6O_2N_2 + C_2H_5 \cdot ONa$. Zerfließlich. Äußerst unbeständig (C., SCH., *J. pr.* [2] **51**, 367).

Oxyessigsäureazid, Glykolsäureazid $C_2H_3O_2N_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Glykolsäurehydrazid und $NaNO_2$ unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 225). — Krystalle (aus Äther). Verpufft beim Erhitzen (C.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoffwasserstoffsäure, Stickstoff und Kohlendioxyd (C.). Gibt bei Einw. von Alkohol Oxymethylurethan $HO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (C.; C., MÜLLER, *B.* **34**, 2795).

Verbindungen, welche von halogensubstituierten Glykolsäuren abgeleitet werden können.

Dichlor-alkyloxy-acetonitrile, Dichlor-alkylätherglykolsäurenitrile $R \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CN$ s. bei Derivaten der Oxalsäure, Bd. II, S. 548—549.

Dibrom-alkyloxy-acetyl-phosphamidsäuredialkylester $C_5H_{10}O_5NBr_2P = R \cdot O \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot R)_2$ s. bei Derivaten der Oxalsäure, Bd. II, S. 545.

Schwefelanaloga der Glykolsäure.

Äthanthiol-(2)-säure-(1) $HS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und ihre Derivate.

[Verbindungen, die von der Äthanol-(2)-thiolsäure-(1) $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot SH$ abgeleitet werden können, s. S. 260.]

Äthanthiol-(2)-säure-(1), Sulfhydrylessigsäure, Mercaptoessigsäure, Thioglykolsäure $C_2H_4O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Glyoxylsäure mit H_2S in Gegenwart von Silberoxyd, neben Thiodiglykolsäure und anderen Produkten (BÖTTINGER, *A.* **198**, 213, 215). Aus dem Dichlorid der Chloressigsäuresulfonsäure $ClO_2S \cdot CHCl \cdot COCl$ mit Zinn und Salzsäure (SIEMENS, *B.* **6**, 659). Beim Kochen von Pseudothiohydantoin $\begin{matrix}CH_2 \cdot S\\ CO \cdot NH\end{matrix}\!\!>C:NH$ (Syst. No. 4298) mit Barytwasser, neben Dicyandiamid (ANDREASCH, *B.* **12**, 1385). Aus N·N'-Diphenyl-pseudothiohydantoin (Syst. No. 4298) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, LANGE, *A.* **207**, 123; *B.* **14**, 1265). Beim Kochen von Rhodaninsäure $\begin{matrix}CH_2 \cdot S\\ CO \cdot NH\end{matrix}\!\!>CS$ (Syst. No. 4298) mit Barytlösung (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* **19**, 117). Aus der Säure $HS \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 252) durch Selbstzersetzung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 181). Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure $SC(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (S. 252) beim Kochen mit Wasser (BIILMANN, *A.* **348**, 136) oder besser beim Erwärmen mit Ammoniak (H., *J. pr.* [2] **71**, 286). Aus Thioglykolsäure-S-thiocarbonsäure-äthylester $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 251) mit wäßr. Ammoniak (BI., *A.* **339**, 356; **348**, 122). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2K$ mit Wasser (H., *J. pr.* [2] **71**, 271). Durch Reduktion der Säure $S_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (S. 254) mit Zinn und Salzsäure (G., Bo., *B.* **19**, 117).

Darst. Man setzt Chloressigsäure, gelöst in der 5-fachen Menge Wasser, allmählich unter Umrühren zu einer etwa 15%igen Lösung von Kaliumhydrosulfid (2 Mol.-Gew.), erhitzt ¼ Stunde auf dem Wasserbade und isoliert die Säure in Form des Bariumsalzes (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 733). — Man erwärmt technisches Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) zum Schmelzen, trägt Schwefelblumen ein, gibt zu der wäßr. Lösung des Natriumdisulfids eine mit Soda genau neutralisierte Lösung von Chloressigsäure, säuert an und reduziert die entstandene Säure $S_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ durch Zinkstaub (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 250; vgl. F., *B.* **39**, 1066) oder granuliertes Zink (HOLMBERG, MATTISSON, *A.* **353**, 124); das Natriumdisulfid kann zweckmäßig durch Alkali- oder Erdalkalipolysulfide ersetzt werden (KALLE & Co., D. R. P. 180875; *C.* **1907** I, 856).

Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung zu Nadeln erstarrt (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 734). F: —16,5° (KLA., CA.). Kp_{29}: 123° (BIILMANN, *A.* **339**, 357); Kp_{16}: 107—108° (KLA., CA.); Kp_{13}: 102,5—103° (BI., *A.* **348**, 123). $D^{17,3}$: 1,326 (BI.); D^{20}: 1,3253 (KLA., CA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $2,91 \times 10^{-4}$ (KLA., CA.), für die zweite Stufe k_2: $3,3 \times 10^{-5}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 624, 635). Die wasserfreie Thioglykolsäure kondensiert sich leicht unter Wasserabspaltung zu verschiedenen glykolidartigen Produkten (KLA., CA., *B.* **39**, 734). Oxydiert sich leicht (schon beim Stehen an der Luft) zu der Säure

$S_2(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (KLASON, *B.* **14**, 410; KLA., CA., *B.* **39**, 740). Die Oxydation der Thioglykolsäure durch Jod geht aber bei Anwesenheit von Natriumdicarbonat weiter (KLA., CA., *B.* **39**, 741). Mit Chinon setzt sich Thioglykolsäure zu Hydrochinon und $S_2(CH_2\cdot CO_2H)_2$ um (BONGARTZ, *B.* **21**, 483). Thioglykolsäure liefert mit Schwefeldichlorid $S_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$ und $S_3(CH_2\cdot CO_2H)_2$, mit Schwefelmonochlorid $S_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$, mit Thionylchlorid $S_3(CH_2\cdot CO_2H)_2$, mit Sulfurylchlorid $S_2(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (HOLMBERG, *A.* **359**, 88, 91, 96). Kondensiert sich mit Formaldehyd zu Methylen-bis-thioglykolsäure (S. 249) (HOLMBERG, MATTISSON, *A.* **353**, 125), mit Acetaldehyd zu Äthyliden-bis-thioglykolsäure (BONG., *B.* **21**, 479). Reagiert mit Aceton bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Chlorwasserstoff unter Bildung von Dimethylmethylen-bis-thioglykolsäure (BONG., *B.* **19**, 1933; **21**, 482). Verbindet sich direkt mit Brenztraubensäure zu der Säure $HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$, während in Gegenwart von Chlorwasserstoff die Säure $HO_2C\cdot C(CH_3)(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ entsteht (BONG., *B.* **19**, 1933; **21**, 484). Kondensiert sich mit Ameisensäure in Gegenwart von Zinkchlorid zu Methenyl-tris-thioglykolsäure (HO., *A.* **353**, 131). Gibt bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge das Kaliumsalz der Säure $HS\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (HO., *J. pr.* [2] **75**, 180). Liefert mit Rhodankalium in absolut-alkoholischer Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff Rhodaninsäure $\begin{matrix}CH_2\cdot S\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CS$ (Syst. No. 4298) (FREYDL, *M.* **10**, 83). Kondensiert sich mit Allylsenföl zu N-Allyl-rhodaninsäure (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 504), mit Phenylsenföl zu N-Phenylrhodaninsäure (AN., ZI., *M.* **24**, 500). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in neutraler oder essigsaurer Lösung die Verbindung $C_6H_5\cdot N_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche beim Erhitzen für sich oder mit Wasser unter Stickstoff-Entwicklung Phenylthioglykolsäure $C_6H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ liefert. Analog verläuft die Reaktion mit anderen Aryldiazoniumchloriden (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 251; KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908** I, 1221). Kocht man Thioglykolsäure mit o-Chlor-nitrobenzol und Ätznatron in alkoholischer Lösung, so entsteht o-Nitrophenyl-thioglykolsäure (FRI., CHW., *M.* **28**, 270).

Versetzt man die Lösung von Thioglykolsäure (oder die angesäuerte Lösung eines Salzes) mit einem Tropfen Eisenchlorid (0,1 % Eisen enthaltend) und dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, so entsteht eine dunkelrote, ins Violette ziehende Färbung, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird (Reaktion auf Thioglykolsäure; sehr empfindliche Reaktion auf Eisen) (ANDREASCH, *B.* **12**, 1391; KLASON, *B.* **14**, 412; GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* **19**, 116). Titrimetrische Bestimmung mit $^n/_{10}$-Jod in alkoholischer Lösung: KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 740.

Ammoniumsalz. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in die absolut-ätherische Lösung der Säure (ROSENHEIM, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **41**, 236). Prismen. Sehr zersetzlich. — $NaC_2H_3O_2S + H_2O = HS\cdot CH_2\cdot CO_2Na + H_2O$. *B.* Aus dem Trihydrat $NaC_2H_3O_2S + 3H_2O$ beim Trocknen über Schwefelsäure (RO., D.). — $NaC_2H_3O_2S + 3H_2O = HS\cdot CH_2\cdot CO_2Na + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (RO., D.). — $Na_2C_2H_2O_2S + 2H_2O = NaS\cdot CH_2\cdot CO_2Na + 2H_2O$. *B.* Aus dem Mononatriumsalz und 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd beim Einengen der Lösung im Vakuum über H_2SO_4 (RO., D.). Prismen. Sehr leicht löslich. Reagiert stark alkalisch. — $KC_2H_3O_2S + H_2O = HS\cdot CH_2\cdot CO_2K + H_2O$. Nadeln. In Alkohol leicht löslich (KLASON, *A.* **187**, 116). Krystallisiert aus der alkoholischen Lösung nach einiger Zeit zum großen Teil wasserfrei aus. — $CuC_2H_3O_2S = CuS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus einem Kupfersalz durch Fällung mit thioglykolsaurem Kalium (KLA., *A.* **187**, 120). Fast weißer Niederschlag. Löslich in Säuren, Alkalien und Ammoniak. — $Cu_5Na_3(C_2H_2O_2S)_4 + H_2O$ (?). *B.* Durch Absättigen einer Lösung von Mononatriumthioglykolat mit $CuCO_3$ (RO., D.). Grünlichweiße Nadeln. Sehr leicht löslich. — $Ag_2C_2H_2O_2S = AgS\cdot CH_2\cdot CO_2Ag$. *B.* Aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz mit Silbernitratlösung (KLA., *A.* **187**, 123). Weißer amorpher Niederschlag. — $Ag(NH_4)_2H(C_2H_2O_2S)_2 + 9H_2O = AgS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot NH_4 + HS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot NH_4 + 9H_2O$. *B.* Aus dem Ammoniumsilbersalz (s. u.) mit Ammoniumthioglykolat (RO., D.). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag(NH_4)C_2H_2O_2S = AgS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot NH_4$. *B.* Aus Ammoniumthioglykolat-Lösung durch Sättigen mit AgCl (RO., D.). Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure ohne Abscheidung von Chlorsilber. — $Ag(NH_4)C_2H_2O_2S + AgNO_3 = AgS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot NH_4 + AgNO_3$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von „Senfölessigsäure" $\begin{matrix}H_2C\text{——}CO\\ S\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit überschüssigem Silbernitrat (KLA., *B.* **10**, 1354). Nadeln. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. — $Ag_2Na_4(C_2H_2O_2S)_3$. *B.* Aus stark alkalischer Natriumthioglykolatlösung mit Silbernitrat (RO., D.). Gelbe krystallinische Substanz. In Wasser leicht löslich. — $MgC_2H_2O_2S + 8H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (RO., D.). — $Ba(C_2H_3O_2S)_2 = (HS\cdot CH_2\cdot CO_2)_2Ba$. Gummiähnlich. In Alkohol unlöslich (KLA., *A.* **187**, 116). — $BaC_2H_2O_2S + 3H_2O$. *B.* Aus dem neutralen Kaliumsalz mit Bariumchlorid und Ammoniak (KLA., *A.* **187**, 117; KLA., CARLSON, *B.* **39**, 733). Aus dem Kaliumsalz oder der Säure mit Barium-

hydroxyd (KLA.). Aus dem neutralen Salz mit Ammoniak (KLA.). Tafelförmige Krystalle. 100 Tle. Wasser von 17° lösen 0,85 Tle. (KLA., C.). Wird durch Kohlendioxyd in $BaCO_3$ und $(HS·CH_2·CO_2)_2Ba$ zerlegt (KLA.). — $Cu_2Ba(C_2H_2O_2S)_2 = (CuS·CH_2·CO_2)_2Ba$. *B.* Aus der alkalischen Lösung des Cuprosalzes $CuC_2H_3O_2S$ (S. 245) mit essigsaurer Bariumchloridlösung (KLA., *A.* **187**, 121). Grauer amorpher Niederschlag. — $Zn(C_2H_3O_2S)_2 + H_2O = Zn(S·CH_2·CO_2H)_2 + H_2O$. *B.* Aus Thioglykolsäure mit Zink oder Zinkoxyd (Ro., D.). Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak, Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. — $Na_2Zn_2(C_2H_2O_2S)_3 + 4H_2O$. *B.* Aus kochender Lösung von Mononatriumthioglykolat mit ZnO (Ro., D.). Nadeln. In Wasser leicht löslich. Das Zink ist durch Alkali nicht fällbar. — $BaZn_2(C_2H_2O_2S)_3 + 3H_2O$. *B.* Aus der Lösung des Zinknatriumsalzes mit Bariumchlorid (Ro., D.). Krystallinischer Niederschlag. — $CdC_2H_2O_2S$. *B.* Durch Zufügen von Kaliumthioglykolatlösung zu überschüssiger Cadmiumsulfatlösung (KLA., *A.* **187**, 122). Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Na_2Cd(C_2H_2O_2S)_2 + 3NaCl + 6H_2O = Cd(S·CH_2·CO_2Na)_2 + 3NaCl + 6H_2O$. *B.* Durch Sättigen einer kochsalzhaltigen Lösung von Mononatriumthioglykolat mit Cadmiumcarbonat (Ro., D.). Prismen. — $BaCd(C_2H_2O_2S)_2 + 18H_2O = Cd(S·CH_2·CO_2)_2Ba + 18H_2O$. *B.* Aus der Lösung des Doppelsalzes von Natriumcadmiumthioglykolat und Kochsalz mit Bariumchlorid (Ro., D.). Krystallinischer Niederschlag. — Mercuri-bis-thioglykolsäure $Hg(C_2H_3O_2S)_2 = Hg(S·CH_2·CO_2H)_2$. *B.* Durch Versetzen von Kaliumthioglykolat-Lösung mit Quecksilberchlorid (KLA., *A.* **187**, 118; s. a. ANDREASCH, *B.* **12**, 1387). Aus Thioglykolsäure mit Quecksilberoxyd (KLA., *A.* **187**, 117). Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser oder Alkohol (KLA.). — $Hg_2(C_2H_2O_2S)_2 = Hg(S·CH_2·CO_2)_2Hg$. *B.* Aus Mercuri-bis-thioglykolsäure mit Quecksilberchlorid (KLA., *A.* **187**, 120). Durch Versetzen von Quecksilberchloridlösung mit Kaliumthioglykolat-Lösung (KLA.). Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Ag_2Hg(C_2H_2O_2S)_2 = Hg(S·CH_2·CO_2Ag)_2$. Durch Fällen von Mercuri-bis-thioglykolsäure mit Silbernitrat (KLA., *A.* **187**, 120). Weißer amorpher Niederschlag. — $BaHg_2H_2(C_2H_2O_2S)_4 = (HO_2C·CH_2·S·Hg·S·CH_2·CO_2)_2Ba$. *B.* Aus Mercuri-bis-thioglykolsäure mit Bariumchlorid (KLA., *A.* **187**, 119). Mikroskopische Krystalle. — $Hg_3AlH_3(C_2H_2O_2S)_6 = (HO_2C·CH_2·S·Hg·S·CH_2·CO_2)_3Al$. *B.* Aus Mercuri-bis-thioglykolsäure mit Alaun (KLA., *A.* **187**, 119). — Dihydroxy-zinn-bis-thioglykolsäure $(HO)_2Sn(C_2H_3O_2S)_2 = (HO)_2Sn(S·CH_2·CO_2H)_2$. *B.* Aus chloressigsaurem Natrium und Natriumsulfostannat (HOLMBERG, *Z. a. Ch.* **56**, 389). Man behandelt Thioglykolsäure mit Zinntetrachlorid und zersetzt die entstehende Dichlorzinn-bis-thioglykolsäure mit viel Wasser (H., *Z. a. Ch.* **56**, 391). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in konz. Salzsäure unter Bildung von Dichlorzinn-bis-thioglykolsäure und teilweiser Zersetzung in Thioglykolsäure und $SnCl_4$. Wird durch Alkali gespalten in Thioglykolsäure und Zinnsäure. — Dichlor-zinn-bis-thioglykolsäure $Cl_2Sn(C_2H_3O_2S)_2 = Cl_2Sn(S·CH_2·CO_2H)_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure und Zinntetrachlorid in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff (HOLMBERG, *Z. a. Ch.* **56**, 390). Aus Dihydroxyzinn-bis-thioglykolsäure und konz. Salzsäure (H.). An der Luft zerfließliche Krystalle. Unzersetzt löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Verdünnen in HCl und Dihydroxyzinn-bis-thioglykolsäure. — $(HO)_2SnNa_2(C_2H_2O_2S)_2 + 6H_2O = (HO)_2Sn(S·CH_2·CO_2Na)_2 + 6H_2O$. Wasserhelle Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren und Erwärmen (H., *Z. a. Ch.* **56**, 392). — $PbC_2H_2O_2S$. *B.* Aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz durch Fällung mittels eines Bleisalzes (KLA., *A.* **187**, 123; vgl. LIEBERMANN, LANGE, *B.* **14**, 1265). Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unlöslich in verdünnter Essigsäure (KLA.). — $Na_2Pb_3(C_2H_2O_2S)_4 + 2H_2O = [Pb(S·CH_2·CO_2)_2]_2PbNa_2 + 2H_2O$. *B.* Durch Sättigen von Mononatriumthioglykolat-Lösung mit Bleicarbonat in der Hitze (Ro., D.). Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $HgPb(C_2H_2O_2S)_2 = Hg(S·CH_2·CO_2)_2Pb$. *B.* Aus Mercuri-bis-thioglykolsäure mit Bleiacetat (KLA., *A.* **187**, 120). Amorpher Niederschlag. — $As(C_2H_3O_2S)_3 = As(S·CH_2·CO_2H)_3$. *B.* Aus einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure und reiner Thioglykolsäure (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 737). Doppeltbrechende Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Säuren. Enthält nach Ro., D. (*B.* **39**, 246) $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. —

$SbH(C_2H_2O_2S)_2 = HO_2C·CH_2·S·Sb\left\langle\begin{matrix}S·CH_2\\ |\\ O·CO\end{matrix}\right.$. Zur Konstitution vgl.: KLA., C., *B.* **39**, 737; Ro., *Z. a. Ch.* **57**, 359. *B.* Durch Kochen einer $^2/_3$-n-Lösung von Thioglykolsäure mit Antimonoxyd (RAMBERG, *B.* **39**, 1357; vgl. KLA., C., *B.* **39**, 737; Ro., D., *Z. a. Ch.* **41**, 246). Aus Antimontrichlorid (1 Mol.-Gew.), gelöst in verdünnter Salzsäure, mit Thioglykolsäure (3 Mol.-Gew.) (KLA., C.; HOLMBERG, *Z. a. Ch.* **56**, 387). Gelbliche dicke Prismen (aus heißem Wasser) (H.). 1 Liter Wasser löst 14,3 g bei 25° (die Löslichkeit steigt mit der Temperatur schnell); schwer löslich in Eisessig und Phenol (RA.), leicht in Säuren (KLA., C.). Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit alkoholischer Kalilauge wird alles Antimon als Kaliumantimonit gefällt (KLA., C.). Bei der Elektrolyse scheidet sich Antimon aus (RA.). — $NaSb(C_2H_2O_2S)_2 + H_2O = NaO_2C·CH_2·S·Sb\left\langle\begin{matrix}S·CH_2\\ |\\ O·CO\end{matrix}\right. + H_2O$. Prismatische Krystalle. In Wasser sehr leicht löslich

(RA., *B.* **39**, 1357). — $BaSb_2(C_2H_2O_2S)_4 + 2H_2O = Ba\left(O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot Sb\begin{smallmatrix}S\cdot CH_2\\O\cdot CO\end{smallmatrix}\right)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (RA., *B.* **39**, 1357). — $BiH_3(C_2H_3O_2S)_6 + 5H_2O = Bi(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_3 + 3HS\cdot CH_2\cdot CO_2H + 5H_2O$. *B.* Man sättigt Thioglykolsäure-Lösung bei mittlerer Temperatur teilweise mit Wismutcarbonat (RO., D., *Z. a. Ch.* **41**, 245). Gelbe Nadeln. In Wasser leicht löslich. — $Bi(C_2H_3O_2S)_3 = Bi(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_3$. *B.* Aus warmer Thioglykolsäurelösung mit Wismutcarbonat (RO., D., *Z. a. Ch.* **41**, 244; vgl. KLA., *A.* **187**, 121). Tiefgelb, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (RO., D.). — $Bi_2(C_2H_2O_2S)_3 = Bi(S\cdot CH_2\cdot CO_2)_3Bi$. *B.* Aus einer siedenden Lösung von Thioglykolsäure mit Wismutcarbonat (RO., D.). Tiefgelbes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. — $HO\cdot BiNa_2(C_2H_2O_2S)_2 + 10H_2O = HO\cdot Bi(S\cdot CH_2\cdot CO_2Na)_2 + 10H_2O$. *B.* Durch Absättigen einer kochenden Lösung von Mononatriumthioglykolat mit frisch gefälltem Wismuthydroxyd (RO., D.). Gelbe Krystallnadeln. — $K_3Bi(C_2H_2O_2S)_3 + 6H_2O = Bi(S\cdot CH_2\cdot CO_2K)_3 + 6H_2O$. Gelbe Prismen (RO., D.). — $MnC_2H_2O_2S + 7H_2O$. Rosaweiße Prismen. Schwer löslich (RO., D.). — $Hg_2MnH_2(C_2H_2O_2S)_4 = (HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot Hg\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2)_2Mn$ (KLA., *A.* **187**, 120). — $Co_3H_2(C_2H_2O_2S)_4 + 11H_2O = (HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot Co\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2)_2Co + 11H_2O$. *B.* Aus kochender Thioglykolsäure-Lösung mit Kobaltcarbonat (RO., D.). Braunrot, krystallinisch. In Wasser sehr leicht löslich. — $Na_2Co(C_2H_2O_2S)_2 + 6H_2O = Co(S\cdot CH_2\cdot CO_2Na)_2 + 6H_2O$. *B.* Aus Mononatriumthioglykolat mit Kobaltcarbonat (RO., D.). Dunkelrotbraune Nadeln. — $BaCo(C_2H_2O_2S)_2 + 12H_2O = Co(S\cdot CH_2\cdot CO_2)_2Ba + 12H_2O$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Kobalto-bis-thioglykolsäure (s. vorhergehende Verbindung) mit Bariumchlorid (RO., D.). Brauner Niederschlag. — $Na_2Ni(C_2H_2O_2S)_2 + 4H_2O = Ni(S\cdot CH_2\cdot CO_2Na)_2 + 4H_2O$. *B.* Aus Mononatriumthioglykolat-Lösung mit Nickelcarbonat (RO., D.). Grüne gelbstichige Nadeln. — $Pt(C_2H_3O_2S)_2 = Pt(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Kaliumplatinchloridlösung und Thioglykolsäure (KLA., C., *B.* **39**, 737). Rote harte Masse. Unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien.

Derivate der Thioglykolsäure, welche lediglich durch Veränderung der Mercaptan-Funktion entstanden sind.

Methylsulfon-essigsäure, Dimethylsulfon-carbonsäure, Methyl-carboxymethyl-sulfon $C_3H_6O_4S = CH_3\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-[β-oxy-äthyl]-sulfon (Bd. I, S. 470) mit Chromsäuregemisch (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1131). — Beim Erhitzen entsteht Dimethylsulfon. — $Ba(C_3H_5O_4S)_2$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

S-Methyl-thioglykolsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-carboxymethyl-sulfoniumhydroxyd, Base des Dimethyl-thetins $C_4H_{10}O_3S = HO\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in Form des Bromids $Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bei der Einw. von Bromessigsäure auf Dimethylsulfid (CRUM BROWN, LETTS, *J.* **1878**, 681; *B.* **7**, 696); man macht die Base aus dem Bromid mit Silberoxyd oder aus dem Sulfat mit Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat frei (CR. B., L., *J.* **1878**, 682). — Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). In Alkohol weniger löslich als in Wasser (CR. B., L., *J.* **1878**, 682). Elektrolytische Dissoziationskonstante der Dimethylthetinbase $C_4H_{10}O_3S$ und Hydrolyse ihrer Salze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] **6** II, 210, 213, 221. Die Dimethylthetinbase $C_4H_{10}O_3S$ geht bei 8-tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure in das Anhydrid $C_4H_8O_2S$ (Dimethylthetin) über (CR. B., L., *J.* **1878**, 683). Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Trimethylsulfoniumcarbonat (L., *J.* **1878**, 684). Dimethylthetin-hydrobromid zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Thiodiglykolsäure, Methylbromid und Trimethylsulfoniumbromid (L.). Das Sulfat zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Trimethylsulfoniumsulfat (L.). Dimethylthetin-hydrobromid wird durch Zinkstaub oder Zink und Salzsäure in Bromwasserstoffsäure, Essigsäure und Dimethylsulfid gespalten (CR. B., L., *J.* **1878**, 681). Beim Erwärmen von Dimethylthetinbase mit Jodwasserstoffsäure wird Jod frei (CR. B., L., *J.* **1878**, 682). Dimethylthetinbase wird durch starke Salpetersäure in Methansulfonsäure und Dimethylsulfon übergeführt, während sie mit Kaliumpermanganat nur Dimethylsulfon liefert (L., RICHARDSON, *J.* **1878**, 684). Die Einw. von Brom auf Dimethylthetin-hydrobromid führt zu Dimethyl-dibrommethyl-sulfoniumbromid $CHBr_2\cdot S(CH_3)_2\cdot Br$ (Bd. II, S. 95) (STRÖMHOLM, *B.* **32**, 2910).

Salze des Dimethylthetins $C_4H_9O_2S\cdot Ac = Ac\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

$C_4H_9O_2S\cdot Cl$. *B.* Aus dem Sulfat mit Bariumchlorid (CR. B., L., *J.* **1878**, 682). Zerfließliche krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol. — $C_4H_9O_2S\cdot Br$. Zerfließliche Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther (CR. B., L., *J.* **1878**, 681). — $C_4H_9O_2S\cdot I + C_4H_8O_2S = I\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim langsamen Verdunsten einer mit äquivalenter Menge Jodwasserstoffsäure versetzten Lösung der Base (CR. B., L., *J.* **1878**, 682). Krystallinische Krusten. — $C_4H_9O_2S\cdot I_3$. *B.* Aus der

Base bei längerem Stehen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure (Cr. B., L., *J.* **1878**, 682). Dem Kaliumpermanganat ähnliche Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $(C_4H_9O_2S)_2SO_4$. *B.* Aus dem bromwasserstoffsauren Salz mit Silbersulfat (Cr. B., L.). Krystallinisch. Nicht zerfließlich, in Alkohol sehr wenig löslich. — $C_4H_9O_2S\cdot NO_3$. *B.* Aus dem bromwasserstoffsauren Salz mit Silbernitrat (Cr. B., L.). Krystalle.

$Cl\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot HgCl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 130° (Strömholm, *B.* **31**, 2289). — $C_4H_9O_2S\cdot Cl + 6HgCl_2$. Rhomboeder (Topsoe, *B.* **31**, 2294). F: 128° (St., *B.* **31**, 2289). — $2C_4H_9O_2S\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (Cr. B., L., *J.* **1878**, 682). — $2C_4H_9O_2S\cdot Br + PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (Cr. B., L., *J.* **1878**, 681). — $Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot PbBr + PbBr_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem Dimethylthetin mit Bleioxydhydrat in warmer wäßr. Lösung (Cr. B., L., *J.* **1878**, 681).

Dimethylthetin $(C_4H_8O_2S)_x = (CH_3)_2S{<}^{CH_2}_{O}{>}CO$ (bezw. höhermolekulare Formel mit weiterem Ring) s. im vorangehenden Artikel S-Methylthioglykolsäure-hydroxymethylat.

S-Äthyl-thioglykolsäure, [Äthylthio]-essigsäure $C_4H_8O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Natriumchloracetat und Natriumäthylmercaptid in konz. wäßr. Lösung; aus dem Reaktionsgemisch wird die Säure mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht (Ramberg, *B.* **40**, 2588). Der Äthylester entsteht durch Umsetzung von Chloressigester mit Natriummercaptid; man verseift ihn durch Erwärmen mit Barytwasser im Druckrohr (Klason, *Bl.* [2] **23**, 444; vgl. *B.* **8**, 121). — Öl. F: $-8,7°$; Kp_{83}: 164°; Kp_{11}: 117—118°; D_4^{20}: 1,1497; D_{20}^{20}: 1,1518 (R.). Mit Wasser mischbar, schwer löslich in konz. Salzlösungen (R.), leicht in Alkohol und Äther (K., *Bl.* [2] **23**, 444). Läßt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,83\times 10^{-4}$ (R.). Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit etwas zu (R.). — $KC_4H_7O_2S$. Zerfließliche Krystallkrusten. In Alkohol wenig löslich (K., *Bl.* [2] **23**, 444). — $Cu(C_4H_7O_2S)_2 + 2H_2O$. Tafeln. F: 90° (K.). — $AgC_4H_7O_2S + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (K.). — $Mg(C_4H_7O_2S)_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $Ca(C_4H_7O_2S)_2$. Nadeln (K.). — $Ba(C_4H_7O_2S)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $Zn(C_4H_7O_2S)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $Cd(C_4H_7O_2S)_2 + H_2O$. Prismen. F: 85° (K.). — $Co(C_4H_7O_2S)_2 + 2H_2O$. Rotviolette Prismen. F: ca. 90° (K.). Leicht löslich. — $Ni(C_4H_7O_2S)_2 + 2H_2O$. Grünlich (K.). — $Pt(C_4H_7O_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Farblose, in größeren Stücken grünliche Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 187° bis 188° (bei schnellem Erhitzen). In heißem Wasser leicht löslich (R., *Z. a. Ch.* **50**, 440).

Äthylsulfonessigsäure, Äthyl-carboxymethyl-sulfon $C_4H_8O_4S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus äthylthioglykolsaurem Barium und $KMnO_4$; man versetzt die Lösung mit Zinksulfat, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das Zinksalz mit Äther aus. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus die freie Säure als dicken Sirup (Klason, *Bl.* [2] **23**, 447). Der Äthylester entsteht durch Kochen von Chloressigsäureester mit äthylsulfinsaurem Natrium in Alkohol (K., *J. pr.* [2] **15**, 223; R. Otto, W. Otto, *B.* **21**, 992); man verseift ihn durch Erwärmen mit konz. Kalilauge (R. O., W. O.). — Öl. — Spaltet sich beim Erhitzen auf 180—190° in Kohlendioxyd und Methyläthylsulfon (R. O., W. O.). Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen mit etwas Ätzkali in Methyläthylsulfon und Natriumcarbonat (R. O., W. O.). Wird durch Zink und Salzsäure zu Äthylmercaptan reduziert (R. O., W. O.). Liefert mit Brom in wäßr. Lösung Dibrommethyl-äthyl-sulfon (Bd. II, S. 95) (R. O., W. O). — $NaC_4H_7O_4S$. Blättchen (aus siedendem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol (R. O., W. O.). — $KC_4H_7O_4S$. Tafeln (aus Alkohol) (K.). — $Cu(C_4H_7O_4S)_2 + 2H_2O$. Bläuliche Tafeln (K.). — $Ba(C_4H_7O_4S)_2$. Warzen (K.).

S-Äthyl-thioglykolsäure-hydroxymethylat, Methyl-äthyl-carboxymethyl-sulfoniumhydroxyd, Base des Methyl-äthyl-thetins $C_5H_{12}O_3S = HO\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) d-Modifikation der Base des Methyl-äthyl-thetins $C_5H_{12}O_3S = HO\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation des d-Camphersulfonates oder des d-Bromcamphersulfonates der dl-Methyläthylthetinbase erhält man Salze der d-Base (Pope, Peachey, *Soc.* **77**, 1072). — $2Cl\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H + PtCl_4$. *B.* Die alkoholische Lösung des d-Camphersulfonates wird mit Salzsäure und Platinchlorid gefällt (Po., Pe.). F: 177—180°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. In wäßr. Lösung rechtsdrehend.

b) dl-Modifikation der Base des Methyl-äthyl-thetins $C_5H_{12}O_3S = HO\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Bromessigsäure mit Methyläthylsulfid (Carrara, *G.* **23** I, 496). — Die Base konnte weder mittels Weinsäure noch durch Schimmelpilzkulturen in optische Isomere zerlegt werden (Strömholm, *B.* **33**, 838), wohl aber mittels der d-Camphersulfonsäure oder d-Bromcamphersulfonsäure (Pope, Peachey, *Soc.* **77**, 1072). — $C_5H_{11}O_2S\cdot Br$. Sehr zerfließliche Krystalle (C.). F: 84° (Zers.)

(C.). Unlöslich in Äther (C.). — $C_5H_{11}O_2S\cdot Cl + 6HgCl_2$ (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2290). — $2C_5H_{11}O_2S\cdot Cl + PtCl_4$. Rhombisch bipyramidale (BILLOWS, *G.* **23** I, 498; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 117) Krystalle. F: 167° (Zers.) (C.).

S-Äthyl-thioglykolsäure-hydroxyäthylat, Diäthyl-carboxymethyl-sulfoniumhydroxyd, Base des Diäthylthetins $C_6H_{14}O_3S = HO\cdot S(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Bromessigsäure und Diäthylsulfid (LETTS, *J.* **1878**, 683). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der Base und Hydrolyse der Salze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] **6** II, 210, 213. — $C_6H_{13}O_2S\cdot Br$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther (L.). — $C_6H_{13}O_2S\cdot Cl + 6HgCl_2$ (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2290). — $Br\cdot S(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot PbBr + PbBr_2$. *B.* Aus dem bromwasserstoffsauren Salz durch Kochen der Lösung mit Bleioxydhydrat (L., *J.* **1878**, 683). Nadelbüschel oder Tafeln. $2C_6H_{13}O_2S\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (L.).

Äthyl-isopropyl-carboxymethyl-sulfoniumhydroxyd, Base des Äthyl-isopropyl-thetins $C_7H_{16}O_3S = HO\cdot S(C_2H_5)[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Bromessigsäure und Äthylisopropylsulfid (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 838). — Läßt sich nicht mittels Cinchonins in optische Isomere zerlegen. — $C_7H_{15}O_2S\cdot Br$. Zähe Flüssigkeit, die auf Zusatz von Äther in ein weißes Pulver übergeht.

Dipropyl-carboxymethyl-sulfoniumhydroxyd, Base des Dipropyl-thetins $C_8H_{18}O_3S = HO\cdot S(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Bromessigsäure und Dipropylsulfid (LETTS, *J.* **1878**, 683). — $Br\cdot S(C_3H_7)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot PbBr + PbBr_2$. *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Bleioxydhydrat oder Bleicarbonat, neben dem Salz $Br\cdot S(C_3H_7)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot PbBr + 2PbBr_2$ (L.). Nadeln. — $Br\cdot S(C_3H_7)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot PbBr + 2PbBr_2$. Nadeln (L.).

Äthyl-isobutyl-carboxymethyl-sulfoniumhydroxyd, Base des Äthyl-isobutyl-thetins $C_8H_{18}O_3S = HO\cdot S(C_2H_5)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Bromessigsäure und Äthylisobutylsulfid (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 839). — Bariumsalz. Gummiartig, in Wasser sehr leicht löslich. — $C_8H_{17}O_2S\cdot Br$. Sich allmählich schwach rot färbende Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 109° (Gasentwicklung). — Doppelsalz mit Platinchlorid. Rote, schlecht ausgebildete Krystalle.

Diisobutyl-carboxymethyl-sulfoniumhydroxyd, Base des Diisobutyl-thetins $C_{10}H_{22}O_3S = HO\cdot S[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Bromessigsäure und Diisobutylsulfid (LETTS, *J.* **1878**, 684). — $Br\cdot S(C_4H_9)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot PbBr + 2PbBr_2$. *B.* Aus dem bromwasserstoffsauren Salz mit Bleihydroxyd oder Bleicarbonat, neben $Br\cdot S(C_4H_9)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot PbBr + 4PbBr_2$.

Diisoamyl-carboxymethyl-sulfoniumbromid, bromwasserstoffsaures Diisoamyl-thetin $C_{12}H_{25}O_2BrS = Br\cdot S(C_5H_{11})_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bromessigsäure und Diisoamylsulfid (LETTS, *J.* **1878**, 683).

S-[β-Vinylthio-äthyl]-thioglykolsäure, Äthylendimercaptan-S-vinyläther-S'-carboxymethyläther $C_6H_{10}O_2S_2 = CH_2{:}CH\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eindampfen des „Thetins" $S{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}S{<}{CH_2 \atop O}{>}CO$ (Syst. No. 2668) mit Kalilauge und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure (STRÖMHOLM, *B.* **32**, 2905). — Öl von unangenehmem Geruch. Nicht unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $KC_6H_9O_2S_2$. Amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Gibt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure neben der öligen Säure in Äther schwer lösliche Krystalle, welche sich aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 122° abscheiden und vielleicht eine polymere Säure sind. — $Ba(C_6H_9O_2S_2)_2$. Amorph.

Methylen-bis-thioglykolsäure $C_5H_8O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Thioglykolsäure und 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in 40%iger wäßr. Lösung (HOLMBERG, MATTISSON, *A.* **353**, 125). — Prismatische Blätter (aus Wasser). F: 128,5—129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Chloroform und Benzol. Leitfähigkeit: H., M. Gibt mit Kaliumpermanganat Methylen-bis-methylsulfon. — $NaC_5H_7O_4S_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Na_2C_5H_6O_4S_2$. Grobkrystallinischer, weißer, etwas hygroskopischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CaC_5H_6O_4S_2 + H_2O$. Krystallinische weiße Fällung.

Äthyliden-bis-thioglykolsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = CH_3\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Vermischen von Acetaldehyd mit wasserfreier Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **21**, 479). — Krystalle (aus Chloroform). F: 107—108°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure in Acetaldehyd und Thioglykolsäure zerlegt.

Dimethylmethylen-bis-thioglykolsäure $C_7H_{12}O_4S_2 = (CH_3)_2C(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Aceton und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **21**, 482). — Krystalle (aus Chloroform). F: 126—127°.

Methenyl-tris-thioglykolsäure $C_7H_{10}O_6S_3 = CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_3$. *B.* Durch Kondensation von Thioglykolsäure und Ameisensäure mittels Zinkchlorids oder mittels Salzsäure oder Schwefelsäure (HOLMBERG, *A.* **353**, 131, 133). — Blättchen (aus Wasser). F: 173°. 1 Liter Wasser löst bei 25° 10,78 g; sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Aceton und Alkohol, löslich in Äther und Eisessig. — $Ca_3(C_7H_7O_6S_3)_2 + 6H_2O$. Weiße Krystallaggregate. Leicht löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7H_7O_6S_3)_2$. Feinkörnige weiße Fällung.

Carbäthoxy-thioglykolsäure, Carbäthoxy-mercaptoessigsäure $C_5H_8O_4S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus äthylätherthiokohlensaurem Kalium $C_2H_5\cdot O_2C\cdot SK$ und chloressigsaurem Natrium (BILLMANN, *A.* **348**, 138). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 28° bis 29° (B.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, wenig in Ligroin, leicht in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,96\times 10^{-4}$ (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **79**, 269). — Wird von alkoholischem Kali unter Bildung von Thioglykolsäure, von alkoholischem Ammoniak unter Bildung von Thioglykolsäure und Urethan zersetzt (B.). — $KC_5H_7O_4S$. Weiße Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (B.).

Carbaminyl-thioglykolsäure, Carbamin-thioglykolsäure $C_3H_5O_3NS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HN{:}C(OH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Salzen der Rhodan-essigsäure $NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit nicht zu konzentrierter Salzsäure (NENCKI, *J. pr.* [2] **16**, 11; KLASON, *B.* **10**, 1350). Aus chloressigsaurem Natrium und Ammoniumthiocarbamat (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **79**, 255). Aus Thiocarbamidsäureäthylester und Chloressigsäure beim Erwärmen auf dem Dampfbade (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 72). Aus Thiocarbaminyl-glykolsäure $H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch Erwärmen mit Bromessigsäure auf dem Wasserbade (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **79**, 260). — Tafeln oder Prismen (K.), Blättchen (H.). F: 143° (Zers.) (N., *J. pr.* [2] **16**, 13), 139—139,5° (Zers.) (H.), 135—136° (Zers.) (WH., B.), 132—134° (K.). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, weniger in Äther (N., *J. pr.* [2] **16**, 13). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,66\times 10^{-4}$ (H.), $2,46\cdot 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 180). — Die trockne Säure zerfällt beim Schmelzen in Cyansäure und Thioglykolsäure (NENCKI, *J. pr.* [2] **17**, 69). Wird von Salpetersäure zu Essigsäuresulfonsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Oxalsäure, Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelsäure oxydiert (K.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Thioglykolsäure (K.). Zerfällt mit Alkalien unter Bildung von Thioglykolsäure und Ammoniak (K.). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Thioglykolsäure und „Senfölessigsäure"
CO—NH
CH₂—S >CO (Syst. No. 4298) (K.). Liefert mit Salzen schwerer Metalle (Silbernitrat) sofort thioglykolsaure Salze (K.). — $KC_3H_4O_3NS$. Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (K.). — $Ca(C_3H_4O_3NS)_2 + 2H_2O$. Prismen (K.).

S-Cyan-thioglykolsäure, Rhodanessigsäure $C_3H_3O_2NS = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution s.: FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **238**, 11, 320; *J. pr.* [2] **66**, 182; WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 286. — *B.* Aus chloressigsaurem Natrium durch Umsetzung mit der berechneten Menge Rhodankalium in konz. wäßr. Lösung. Die abgeschiedenen Salze werden nach Entfernung der Mutterlauge mit siedendem Alkohol extrahiert. Aus der Lösung krystallisieren rhodanessigsaure Alkalisalze aus. Die freie Säure erhält man durch Ausschütteln einer mit verdünnter Schwefelsäure versetzten abgekühlten Lösung ihrer Salze mit Äther (KLASON, *B.* **10**, 1347). — Dickflüssiges Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,65\times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 179). — Wird durch Brom oder Salpetersäure zu Essigsäuresulfonsäure oxydiert (K., *B.* **10**, 1350). Nimmt äußerst leicht Wasser auf, z. B. wenn man sie aus ihren Salzen mit Salzsäure freimacht, und geht in Carbaminylthioglykolsäure $H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (s. o.) über (K., *B.* **10**, 1348, 1350). Gibt in Gegenwart von sehr wenig Wasser, z. B. beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung, eine Säure $C_6H_8O_5N_2S_2$ (S. 251) (K., *B.* **14**, 731). Liefert beim Versetzen ihrer Alkalisalze mit Silbersalzen oder Quecksilbersalzen in wäßr. Lösung die entsprechenden Schwermetallsalze der Thioglykolsäure (K., *B.* **10**, 1349), mit Kupfersalz nach einiger Zeit oder bei gelindem Erwärmen sofort thioglykolsaures Kupferoxydul (K., *B.* **10**, 1349). Gibt mit Hydrazinhydrat in ätherischer Lösung die Säure $H_2N\cdot N{:}C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 251) (HARRIES, KLAMT, *B.* **33**, 1158). Verbindet sich mit Anilin zu Carbaminyl-thioglykolsäureanilid $H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1646) (K., *B.* **14**, 732; RIZZO, *G.* **28** I, 359). Auch durch Umsetzung der Salze mit Arylamin-hydrochloriden entstehen Carbaminylthioglykolsäurearylamide (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 173). — $NaC_3H_2O_2NS + H_2O$. Prismen (aus Wasser).

Löslich in siedendem Alkohol (K., *B.* **10**, 1348). — $KC_3H_2O_2NS + H_2O$. Tafeln. In Wasser etwas leichter löslich als das Natriumsalz (K.). — $Ca(C_3H_2O_2NS)_2 + 2H_2O$. Tafeln (K.). — $Ba(C_3H_2O_2NS)_2 + H_2O$. Sechseckige Prismen (K.). — $Ba(C_3H_2O_2NS)_2 + 4H_2O$. Schiefwinklige Tafeln (K.). — $Mn(C_3H_2O_2NS)_2 + 2H_2O$. Tafeln (K.).

S-Carboxymethyl-isothioharnstoff, Isothioureidoessigsäure, Thioglykolsäure-S-carbonsäureamidin, Pseudothiohydantoinsäure $C_3H_6O_2N_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, *A.* **207**, 121. — *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen chloressigsaures Natrium und Thioharnstoff in wäßr. Lösung (MALY, *A.* **189**, 380). — Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (MALY). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (MALY). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 498,5 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 389). — Reagiert neutral (MALY). Leicht löslich in Alkalien und Säuren (MALY). Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig (MALY). Geht schon bei längerer Berührung mit kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Sodalösung oder Salzsäure in Pseudothiohydantoin $\begin{matrix} CH_2\cdot S \\ CO\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH$ (Syst. No. 4298) über (MALY).

Säure $C_6H_8O_5N_2S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Abdampfen einer Lösung von Rhodanessigsäure in wasserhaltigem Äther (KLASON, *B.* **14**, 731). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem. — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Salzsäure, die Carbaminylthioglykolsäure, bezw. Kohlendioxyd, Ammoniak und Thioglykolsäure. Wird beim Neutralisieren mit Erdalkalicarbonaten leicht in Carbaminylthioglykolsäure übergeführt.

S-Carboxymethyl-isothiosemicarbazid, Isothiosemicarbazid-S-essigsäure, Thioglykolsäure-S-carbonsäureamidhydrazon $C_3H_7O_2N_3S = H_2N\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Rhodanessigsäure in Äther (HARRIES, KLAMT, *B.* **33**, 1158). — Nadeln. F: 92°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Wird von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Gibt bei längerem Kochen mit Wasser Säulen vom Schmelzpunkt 277° (wahrscheinlich das Anhydrid $CO<\begin{matrix} NH-N \\ CH_2-S \end{matrix}>C\cdot NH_2$).

Thiocarbomethoxy-thioglykolsäure, Thioglykolsäure-S-[thiocarbonsäure-O-methylester], Methylxanthogenessigsäure $C_4H_6O_3S_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von methylxanthogensaurem Kalium in eine neutrale wäßr. Lösung von chloressigsaurem Kalium oder Natrium (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 273). — Oktaederförmige (?) Krystalle (aus Eisessig); nadelförmige Krystalle (aus Chloroform durch Petroläther). F: 38°. — $KC_4H_5O_3S_2$. Hygroskopisches Pulver (aus Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_5O_3S_2)_2 + 4H_2O$. Farblose bis gelbliche Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure, Thioglykolsäure-S-[thiocarbonsäure-O-äthylester], Äthylxanthogenessigsäure $C_5H_8O_3S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von festem äthylxanthogensaurem Kalium in eine mit Natrium- oder Kaliumcarbonat neutralisierte wäßr. Lösung von Chloressigsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 266; BIILMANN, *A.* **339**, 355). — Prismen (aus Wasser oder aus Chloroform durch Petroläther) (H.). F: 57,5—58° (H.), 53—54° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton (H.), Benzol, wenig in kaltem Wasser und Ligroin (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,49\times 10^{-4}$ (H.). — Liefert mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz der Äthylthiokohlensäure $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot SK$ und das Kaliumsalz der Thioglykolsäure (H.), mit überschüssigem Ammoniak fast quantitativ Xanthogenamid (H.; B., *A.* **339**, 356). Gibt beim Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung Alkohol, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Thioglykolsäure, bei unvollständiger Zersetzung auch das Kaliumsalz der Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure $CS(S\cdot CH_2\cdot CO_2K)_2$ (H.). Liefert beim Erhitzen mit Bromessigsäure Carbonyl-bis-thioglykolsäure (B., *A.* **364**, 319). — $NaC_5H_7O_3S_2$ (H.). — $KC_5H_7O_3S_2$. Hygroskopische Prismen. Löslich in Alkohol (H.). — $Mg(C_5H_7O_3S_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (H.). — $Ca(C_5H_7O_3S_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen (H.). — $Ba(C_5H_7O_3S_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser (H.). — $Pb(C_5H_7O_3S_2)_2 + H_2O$. Krystalle (B., *A.* **339**, 356).

Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäure $C_5H_6O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt eine mit Kaliumhydroxyd versetzte Lösung von glykolsaurem Kalium mit Schwefelkohlenstoff und fügt zu der erhaltenen Lösung des dithiocarboxyglykolsauren Kaliums eine Lösung von chloressigsaurem Kalium (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 291; **75**, 173). — Schwach gelbliche Tafeln (aus Wasser). F: 136° (H., *J. pr.* [2] **71**, 291). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure, Glykolsäure und Thioglykolsäure (H., *J. pr.* [2] **71**, 292). —

Der Äthylester krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 34—35° (H., *J. pr.* [2] **71**, 292). — $NaC_5H_5O_5S_2$. Gelbe Tafeln (H., *J. pr.* [2] **71**, 292).

Carbonyl-bis-thioglykolsäure $C_5H_6O_5S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure durch Kaliumpermanganat (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 287). Aus Bromessigsäure und Äthylxanthogenessigsäure bei ca. 120° (BIILMANN, *C.* **1907** II, 1779; *A.* **364**, 319). — Krystalle (aus Wasser). F: 156,6° (korr.) (B.), 156° (H., *J. pr.* [2] **71**, 287). Schwer löslich in kaltem Benzol (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,56 \times 10^{-3}$ (H., *J. pr.* [2] **75**, 172). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Sodalösung Thioglykolsäure und Kohlendioxyd (H., *J. pr.* [2] **71**, 290). — $NaC_5H_5O_5S_2 + 3H_2O$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (H.). — $Na_2C_5H_4O_5S_2$. Weißes Krystallpulver (aus Alkohol durch Äther). Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $BaC_5H_4O_5S_2 + 2^1/_2H_2O$. Blätter (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H.).

Thiocarbaminyl-thioglykolsäure $C_3H_5O_2NS_2 = H_2N \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Ammoniumdithiocarbamat in Wasser und einer äquivalenten Lösung von chloressigsaurem Natrium (HOLMBERG, *B.* **39**, 3068; *J. pr.* [2] **79**, 261). — Nädelchen oder Blättchen (aus Aceton + Chloroform). Wird bei etwa 100° grau, schmilzt bei 136—137° zu einer gelben Flüssigkeit, geht dann unter Gasentwicklung in Rhodaninsäure $\begin{array}{l} H_2C \cdot S \cdot CS \\ OC \text{——} NH \end{array}$ (Syst. No. 4298) über. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, fast unlöslich in Chloroform. Löslich in 37 Tln. Wasser von Zimmertemperatur. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5×10^{-4}. — Zersetzt sich in alkalischer Lösung in Thioglykolsäure und Rhodanwasserstoff, in saurer Lösung in Rhodaninsäure, in neutraler Lösung in alle drei Produkte. — $NaC_3H_4O_2NS_2 + H_2O$. Kryställchen. — $Ca(C_3H_4O_2NS_2)_2 + 2H_2O$. Prismatische Tafeln.

Dithiocarboxy-thioglykolsäure, Thioglykolsäure-S-dithiocarbonsäure $C_3H_4O_2S_3 = HS \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Thioglykolsäure in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff; es wird mit Schwefelsäure zersetzt (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 180). — Gelbe krystallinische Masse. — Zerfällt sofort in Thioglykolsäure und Schwefelkohlenstoff. Das Kaliumsalz gibt mit Äthylbromid dithiocarbäthoxy-thioglykolsaures Kalium, mit chloressigsaurem Kalium thiocarbonyl-bis-thioglykolsaures Salz. — Kaliumsalz. Gelbrote nadelförmige Prismen oder Blätter. Sehr hygroskopisch.

Dithiocarbäthoxy-thioglykolsäure, Thioglykolsäure-S-dithiocarbonsäure-äthylester $C_5H_8O_2S_3 = C_2H_5 \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Kaliumäthyltrithiocarbonat (erhalten aus Äthylmercaptan, Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxyd) und chloressigsaurem Salz; man zerlegt es mit Schwefelsäure (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 181). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser); beinahe orangerote Prismen (aus Chloroform). F: 75,5—76°. Schmilzt in Berührung mit Wasser bei etwa 60°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,2 \times 10^{-4}$. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganatlösung Äthansulfonsäure, Essigsäuresulfonsäure usw. Zersetzt sich in neutraler sowie in alkalischer Lösung in Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure und Trithiokohlensäureester (H., *J. pr.* [2] **75**, 185). — Ammoniumsalz. Goldgelbe Blätter. F: 142,5—143°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (H., *J. pr.* [2] **79**, 269). — $Ca(C_5H_7O_2S_3)_2 + 3H_2O$. Gelbe seideglänzende Nadeln (H., *J. pr.* [2] **75**, 184).

Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure $C_5H_6O_4S_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der wäßr. Lösung von äthylxanthogenessigsaurem Alkali (z. B. $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2K$) zum Sieden (BIILMANN, *A.* **348**, 134; HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 272). Durch Erhitzen von Kaliumxanthogenat und chloressigsaurem Natrium in wäßr. Lösung B., *A.* **348**, 134). Aus Kaliumäthyltrithiocarbonat (gewonnen aus Äthylmercaptan, Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxyd) mit chloressigsaurem Natrium, neben vorwiegend Dithiocarbäthoxy-thioglykolsäure $C_2H_5 \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H., *J. pr.* [2] **75**, 182). — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von Kaliumtrithiocarbonat, die man aus Kaliumhydrosulfid und Schwefelkohlenstoff bei 35—38° erhält, eine mit Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat neutralisierte Lösung von 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure unter Kühlung und säuert das Reaktionsgemisch mit Salzsäure oder Schwefelsäure an (H., *J. pr.* [2] **71**, 279; B., *A.* **348**, 135). — Gelbe Blätter oder sechsseitige Tafeln (aus Wasser) (H., *J. pr.* [2] **71**, 283). F: 173,5—174° (H.), 170—171° (B.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, heißem Chloroform (B.), sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kalter Essigsäure, kaltem Chloroform und in Petroläther (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,6 \times 10^{-3}$ (H., *J. pr.* [2] **75**, 172). — Zersetzt sich bei einer den Schmelzpunkt wenig überschreitenden Temperatur (B.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung Carbonyl-bis-thioglykolsäure (H., *J. pr.* [2] **71**, 287). Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien Thioglykolsäure, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff (H., *J. pr.* [2] **71**, 286). Gibt beim Erwärmen mit Ammoniak Thioglykolsäure und Ammoniumrhodanid (H., *J. pr.* [2] **73**, 248). — $NaC_5H_5O_4S_3 + 3H_2O$. Tafelförmige gelbe Krystalle (H., *J. pr.* [2] **71**, 284). — $Na_2C_5H_4O_4S_3 + 2^1/_2H_2O$.

Gelbe Krystalle (aus Wasser) (B., *A.* **348**, 136). — $K_2C_5H_4O_4S_3$. Gelbes Krystallpulver (aus wäßr. Lösung durch Alkohol) (H., *J. pr.* [2] **71**, 283). — $CaC_5H_4O_4S_3 + H_2O$. Hellgelbe Krystallaggregate. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H., *J. pr.* [2] **71**, 285). — $BaC_5H_4O_4S_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H., *J. pr.* [2] **71**, 285).

Dimethylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, Thiodiglykolsäure $C_4H_6O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von chloressigsaurem Ammonium in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium (E. SCHULZE, *Z.* **1865**, 73). Beim Kochen von chloressigsaurem Calcium mit überschüssiger Calciumhydrosulfidlösung unter Einleiten eines schwachen Schwefelwasserstoffstromes (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 472). Aus chloressigsaurem Natrium und Kaliumsulfantimonit oder Natriumsulfostannat (HOLMBERG, *Z. a. Ch.* **56**, 387). Beim Kochen des Esters $S[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ mit konz. Kalilauge (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 200). — *Darst.* Man löst 45 g Natriumhydroxyd in Wasser zu 100 ccm, sättigt die Hälfte der Lösung mit Schwefelwasserstoff und gießt sie gleichzeitig mit der anderen Hälfte der Lösung in eine Natriumchloracetatlösung, welche durch Zugießen der auf 35° erwärmten Lösung von 145 g Krystallsoda in 50 g Wasser zu 95 g Monochloressigsäure erhalten wird. Nach 3 Stunden versetzt man vorsichtig mit 110 g konz. Schwefelsäure, filtriert die warme Lösung und läßt 6 Stunden stehen. Der abgesaugte Niederschlag (ca. 70 g) wird aus heißem Wasser (50 g) umkrystallisiert. Die bis auf 270 g eingeengte, noch 40° warme Mutterlauge wird durch rasches Absaugen von Kochsalz und Natriumdisulfat getrennt. Sie gibt beim Stehen eine weitere Krystallisation von Thiodiglykolsäure (LOVÉN, *B.* **27**, 3059; vgl. Lo., *B.* **17**, 2818; ANDREASCH, *B.* **12**, 1390).

Krystalle (aus Essigester + Benzol). F: 129° (SCHU., *Z.* **1865**, 77). Löslich in 2,37 Tln. Wasser bei 18°, leicht in Alkohol (SCHU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante **k** bei 25°: $4,8\times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 187), $4,9\times 10^{-4}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **13**, 551). Dissoziation der zweiten Stufe: WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 635. — Wird von kochender Salpetersäure zu Schwefelsäure und Oxalsäure oxydiert (SCHU., *Z.* **1865**, 77). Gibt bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat Dimethylsulfondicarbonsäure $SO_2(CH_2\cdot CO_2H)_2$ neben etwas Oxalsäure (LOVÉN, *B.* **17**, 2818). Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zu Essigsäure reduziert (SCHU., *Z.* **1866**, 184). Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid in Äther auf 170° Biophen $S<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>S$ (LEVI, *Chem. N.* **62**, 217). Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid $S(CH_2\cdot CO)_2O$ (Syst. No. 2759) (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 68).

Saures Ammoniumsalz. Krystalle (SCHU., *Z.* **1866**, 184). Luftbeständig (SCHU., *Z.* **1865**, 77). — Neutrales Ammoniumsalz. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Zerfließlich (SCHU., *Z.* **1865**, 77). — $KC_4H_5O_4S$. Luftbeständige Prismen. In Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz (SCHU., *Z.* **1865**, 77). — $K_2C_4H_4O_4S + H_2O$. An feuchter Luft zerfließliche Prismen, unlöslich in Alkohol (SCHU., *Z.* **1865**, 77). — $CuC_4H_4O_4S + H_2O$. Bläulichweißer krystallinischer Niederschlag (SCHU., *Z.* **1866**, 184). — $Ag_2C_4H_4O_4S$. Flockiger, fein krystallinischer Niederschlag (SCHU., *Z.* **1865**, 78). — $CaC_4H_4O_4S$. Krystalle. Löslich in 48,6 Tln. Wasser bei 21°, etwas mehr in kochendem Wasser (SCHREIBER, *J. pr.* [2] **13**, 473). — $BaC_4H_4O_4S$. Krusten, ziemlich schwer löslich (SCHU., *Z.* **1865**, 75, 77). — $BaC_4H_4O_4S + 5H_2O$ (SCHU., *Z.* **1866**, 184). — $ZnC_4H_4O_4S + H_2O$. Tafeln, schwer löslich in Wasser (SCHU., *Z.* **1865**, 78). — $PbC_4H_4O_4S$. Blättchen (aus siedendem Wasser). Beträchtlich löslich in heißem Wasser (SCHU., *Z.* **1865**, 78). — $PbC_4H_4O_4S + PbO$. Krystallinisch (SCHU., *Z.* **1865**, 78). — $Pt(C_4H_5O_4S)_2 = Pt(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Mischen heißer konz. Lösungen von Kaliumplatochlorid und saurem Kaliumthiodiglykolat oder durch Erhitzen von Platochlorid und einer konz. wäßr. Lösung von Thiodiglykolsäure (RAMBERG, *Z. a. Ch.* **50**, 444). Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Addiert Halogenwasserstoffsäuren.

Anhydrid der Thiodiglykolsäure $C_4H_4O_3S = S(CH_2\cdot CO)_2O$ s. Syst. No. 2759.

Thionyldiglykolsäure $C_4H_6O_5S = HO_2C\cdot CH_2\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiodiglykolsäure und überschüssiger Wasserstoffsuperoxydlösung (GAZDAR, SMILES, *Soc.* **93**, 1834). — F: 79—80°. — $BaC_4H_4O_5S + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $PbC_4H_4O_5S$. Weißer Niederschlag. Wird durch heißes Wasser etwas zersetzt.

Dimethylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, Bis-[carboxymethyl]-sulfon, Sulfondiessigsäure $C_4H_6O_6S = HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *Darst.* Man neutralisiert eine Lösung von 1 Tl. Thiodiglykolsäure mit Alkalicarbonat und fügt abwechselnd Kaliumpermanganat und 2 Tle. Thiodiglykolsäure in kleinen Mengen hinzu, so daß die Reaktion stets möglichst neutral bleibt. Sobald die Permanganatfarbe einige Minuten bestehen bleibt, filtriert man, konzentriert die Lösung, fällt durch Calciumchlorid die gebildete Oxalsäure aus und dann durch Bariumchlorid die Sulfondiessigsäure. Das Bariumsalz wird durch verdünnte Schwefel-

säure zerlegt (LOVÉN, *B.* 17, 2818). — Tafeln. F: 182° (L., *B.* 17, 2819). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther und in verdünnter Schwefelsäure (L., *B.* 17, 2820). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $1,30 \times 10^{-3}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* 13, 557), für die zweite Stufe k_2: $4,75 \times 10^{-4}$ (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 625). — Zerfällt bei 200° glatt in Kohlendioxyd und Dimethylsulfon (L., *B.* 17, 2820). Beim Versetzen der Säure (oder ihres Äthylesters) mit Natriumnitrit entstehen Kohlendioxyd, Blausäure und Schwefelsäure (L., *B.* 18, 3241). — $BaC_4H_4O_6S + H_2O$. Krystallkrusten. In Wasser sehr wenig löslich (L., *B.* 17, 2820). — $BaC_4H_4O_6S + 5H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in Wasser (L., *B.* 17, 2820).

Anhydro-tris-[carboxymethyl]-sulfoniumhydroxyd, Bis-[carboxymethyl]-thetin, Dimethylthetin-dicarbonsäure $C_6H_8O_6S = (HO_2C\cdot CH_2)_2S<^{O}_{CH_2}>CO$ (bezw. höhermolekulare Formel mit weiterem Ring). *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen von thiodiglykolsaurem Natrium mit chloressigsaurem Natrium (DELISLE, *B.* 25, 2450). — *Darst.* Man neutralisiert 100 g Chloressigsäure, gelöst in 200 ccm Wasser, mit Soda, gibt (½ Mol.-Gew.) frisch bereitetes Natriumsulfid hinzu, fügt nach dem Erkalten die durch Soda neutralisierte konz. wäßr. Lösung von 50 g Chloressigsäure hinzu und erwärmt 6—8 Stunden auf dem Wasserbade. Man säuert mit Salzsäure an und fügt etwas Äther hinzu (D.). — Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 157—158°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Löst sich in konz. Salzsäure. — Bei der Destillation entstehen Dimethylsulfid, S-Methyl-thioglykolsäuremethylester $CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ und Thiodiglykolsäuredimethylester $S(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Reduktion mit Natriumamalgam liefert Essigsäure und Thiodiglykolsäure. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit absolutem Alkohol angerührte Säure erfolgt Spaltung in die Ester der Chloressigsäure und Thiodiglykolsäure. — $Na_2C_6H_6O_6S + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2C_6H_6O_6S$. Nadeln oder Blättchen. — $BaC_6H_6O_6S$. Nadeln.

Bis-[carboxymethyl]-disulfid, Dithio-diglykolsäure $C_4H_6O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine mit etwas Eisenchlorid versetzte Lösung von thioglykolsaurem Kalium (KLASON, *B.* 14, 410). Beim Versetzen einer Lösung von thioglykolsaurem Kalium mit Jod (KLASON, *B.* 14, 410) oder aus freier Thioglykolsäure mit Jod (BIILMANN, *A.* 339, 357). Aus chloressigsaurem Natrium und Natriumsulfantimoniat Na_3SbS_4 oder Natriumsulfarseniat Na_3AsS_4 (HOLMBERG, *Z. a. Ch.* 56, 385). Die Ester entstehen, wenn man die entsprechenden Bromessigester und Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoholischer Lösung erhitzt und die entstehenden Gemische im Kathodenraum in Gegenwart von Kaliumdicarbonat elektrolysiert; man verseift durch Erhitzen mit Salzsäure (PRICE, TWISS, *Soc.* 93, 1648). Behandelt man „Pentathio-tetraglykolamid" $S(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_4$ (S. 259) mit 6 Mol.-Gew. Kalilauge, so entsteht eine Säure, die bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung Dithiodiglykolsäure liefert (ULPIANI, CHIEFFI, *R. A. L.* [5] 15 II, 516). Dithiodiglykolsäure entsteht beim Kochen von Rhodaninsäure $\begin{matrix}H_2C\cdot S\\ OC\cdot NH\end{matrix}>CS$ (Syst. No. 4298) mit Kalilauge (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 114). — *Darst.* Durch Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Natriumdisulfid (BLANKSMA, *R.* 20, 136; KALLE & Co., D. R. P. 194039; *C.* 1908 I, 1221; vgl. FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 250).

Blättchen (aus 1 Tl. Essigester + 9 Tln. Benzol) (Ho.); Krystalle (aus Äther + Benzin) (BI.); Prismen oder Blättchen (aus Wasser) (GI., Bo.). F: 108—109° (H.), 107—108° (PR., Tw.; BI.), 100° (KL.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol (GI., Bo.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $6,5 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 188), für die zweite Stufe k_2: $5,2 \times 10^{-5}$ (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 624). — Wird von Kaliumpermanganat glatt zu Sulfoessigsäure (Syst. No. 330) oxydiert (KL.). Wird von Zink und Schwefelsäure zu Thioglykolsäure (S. 244) reduziert (KL.). Scheidet mit ammoniakalischer Silbernitratlösung beim Erhitzen leicht Schwefelsilber ab (BI.). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (KL.).

$Na_2C_4H_4O_4S_2$. Farblos (BL., *R.* 20, 136). — $KC_4H_5O_4S_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (KL., *B.* 14, 411). — $K_2C_4H_4O_4S_2 + 1½H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Krystallinisch. In Wasser leicht löslich (GI., Bo., *B.* 19, 115). — $AgC_4H_5O_4S_2$. Niederschlag (GI., Bo.). — $BaC_4H_4O_4S_2 + 4H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird (KL.).

Trithio-diglykolsäure $C_4H_6O_4S_3 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thioglykolsäure mit Thionylchlorid in Äther, neben Dithiodiglykolsäure (HOLMBERG, *A.* 359, 92). — Blätter (aus 2 Tln. Wasser). F: 123,5—124°. Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,04 \times 10^{-3}$. — Gibt mit

Zink und Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und Thioglykolsäure. Zersetzt sich in wäßr. Lösung in Schwefel und Dithiodiglykolsäure. — $PbC_4H_4O_4S_3$. Weißer amorpher Niederschlag.

Tetrathio-diglykolsäure $C_4H_6O_4S_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thioglykolsäure und Schwefelmonochlorid S_2Cl_2 in Äther (HOLMBERG, *A.* **359**, 88, 96). — Blätter (aus wenig heißem Wasser); prismatische Nadeln (aus Äther + Schwefelkohlenstoff). F: 112,5—113°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Essigester und kaltem Wasser (8,7 g im Liter), schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Brom zu $O_2S(CH_2\cdot CO_2H)_2$ und Schwefelsäure oxydiert. Gibt mit Zink und Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und Thioglykolsäure. Zersetzt sich in wäßr. Lösung in Dithiodiglykolsäure und Schwefel. — $PbC_4H_4O_4S_4$. Weiß, amorph.

Thioglykolsäure-sulfat, Glykolsäure-thiosulfat $C_2H_4O_5S_2 = HO_3S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 235.

Derivate der Thioglykolsäure, welche durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxylfunktion und der Mercaptanfunktion) entstanden sind.

Carbaminyl-thioglykolsäure-methylester $C_4H_7O_3NS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Carbaminyl-thioglykolsäure (S. 250) mit Methylalkohol und etwas Salzsäure (KLASON, *B.* **10**, 1351). Beim Versetzen einer siedenden Lösung von rhodanessigsaurem Kalium in Methylalkohol mit Schwefelsäure (von 50%) (K.). Beim Erhitzen von Rhodanessigsäuremethylester mit verdünnter Salzsäure (K.). — Schuppen (aus Äther). F: 75—80°. — Liefert beim Behandeln mit Sublimat die Quecksilberverbindung des Thioglykolsäuremethylesters $Hg(S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol und Methyljodid auf 110° Trimethylsulfoniumjodid.

S-Cyan-thioglykolsäure-methylester, Rhodanessigsäuremethylester $C_4H_5O_2NS = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Konstitution: WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 287; vgl. FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **238**, 11, 320; *J. pr.* [2] **66**, 182. — *B.* Aus Chloressigsäuremethylester und Kaliumrhodanid in absolutem Alkohol (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 76). — Öl. Kp_{16}: 120—122° (W., B.). — Liefert mit Thiobenzoesäure [Benzoyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäuremethylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 296).

Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure-methylester, Äthylxanthogenessigsäure-methylester $C_6H_{10}O_3S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus äthylxanthogensaurem Kalium und Chloressigsäuremethylester in alkoholischer Lösung (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 445). Aus der Lösung der Äthylxanthogenessigsäure in wasserfreiem Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 270). — Gelbliches Öl. Kp_{24}: 154° (H.). D_4^{20}: 1,218 (H.).

Thiocarbonyl-bis-[thioglykolsäuremethylester] $C_7H_{10}O_4S_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure (S. 252) mit Methylalkohol und HCl (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 285; BILLMANN, *A.* **348**, 137). — Hellgelbe prismatische Tafeln. F: 32° (H.). — Liefert mit Ammoniak Dithio-diglykolsäure-diamid (H.).

Thiodiglykolsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_4S = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der Thiodiglykolsäure mit Methylalkohol (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**. 69). — Öl. Kp_{11}: 135°.

Dithiodiglykolsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_4S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *B.* Beim Eintragen von Jod in die Lösung, die man beim Erwärmen von Bromessigsäuremethylester mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoholischer Lösung erhält (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1492) oder bei elektrolytischer Oxydation dieser mit Kaliumdicarbonat versetzten Lösung (P., T., *Soc.* **93**, 1650). — Flüssig. Kp_{15}: 154°. Schwerer als Wasser (P., T., *Soc.* **93**, 1650).

Mercaptoessigsäureäthylester, Thioglykolsäureäthylester $C_4H_8O_2S = HS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der reinen (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 736) Thioglykolsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure (K., *A.* **187**, 116). Aus Chloressigsäureäthylester und Kaliumhydrosulfid in Alkohol (J. WISLICENUS, *A.* **146**, 148). Aus Rhodanessigsäureäthylester beim Destillieren mit Phosphorsäure (HEINTZ, *A.* **136**, 241). — Kp: 156—158° (HE.); Kp_{17}: 55°; D^{15}: 1,0964 (K., C.). — Gibt mit Natriumäthylat in Alkohol eine Natriumverbindung als amorphen Niederschlag, die sich mit Äthyljodid zu S-Äthyl-thioglykolsäure-äthylester umsetzt (K., *A.* **187**, 124). — $Hg(C_4H_7O_2S)_2 = Hg(S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei langsamem Zusatz alkoholischer Sublimatlösung zur alkoholischen Lösung von Thioglykolsäureäthylester (W., *A.* **146**, 151). Aus $ClHg\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) und Thioglykolsäureäthylester (W.). Nadeln. F: 56,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $ClHgC_4H_7O_2S$

$= ClHg\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit der genügenden Menge alkoholischer Sublimatlösung (W.). Nadeln (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem. — $Cl_2Sn(C_4H_7O_2S)_2 = Cl_2Sn(S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der (nicht isolierten) Säure $Cl_2Sn(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ und absolutem Alkohol (HOLMBERG, *Z. a. Ch.* **56**, 390). Aus Thioglykolsäureäthylester mit Zinntetrachlorid (Ho.). Prismen. F: 157—158°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

S-Methyl-thioglykolsäure-äthylester $C_5H_{10}O_2S = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfid auf Jodessigsäureäthylester (LETTS, COLLIE, *J.* **1878**, 685).

Dimethyl-carbäthoxymethyl-sulfoniumhydroxyd $C_6H_{14}O_3S = HO\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus Bromessigsäureäthylester und Dimethylsulfid (LETTS, COLLIE, *J.* **1878**, 685). — Bromid $Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Hygroskopische Blättchen. In Alkohol sehr leicht löslich. — $2Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen (aus siedendem Wasser).

S-Äthyl-thioglykolsäure-äthylester, [Äthylthio]-essigsäure-äthylester $C_6H_{12}O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester mit Natriummercaptid (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 444). — Öl. Kp: 187—189°. D^4: 1,0469. — Verbindet sich bei 120° mit Äthyljodid zu $I\cdot S(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Äthylsulfon-essigsäure-äthylester, Äthyl-carbäthoxymethyl-sulfon $C_6H_{12}O_4S = C_2H_5\cdot O_2S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureester und äthylsulfinsaurem Natrium (KLASON, *J. pr.* [2] **15**, 223). — Öl. Nicht unzersetzt flüchtig.

Diäthyl-carbäthoxymethyl-sulfoniumhydroxyd $C_8H_{18}O_3S = HO\cdot S(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von S-Äthyl-thioglykolsäure-äthylester mit Äthyljodid auf 120° (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 447). — Jodid $I\cdot S(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle.

S-Isoamyl-thioglykolsäure-äthylester, [Isoamylthio]-essigsäure-äthylester $C_9H_{18}O_2S = C_5H_{11}\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Natriumisoamylat (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 446). — Ölig. Kp: 230°. D^4: 0,9797.

S-Cyan-thioglykolsäure-äthylester, Rhodanessigsäureäthylester $C_5H_7O_2NS = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 12-stündiges Kochen von Chloressigsäureäthylester mit Kaliumrhodanid und absolutem Alkohol; der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet; das Zurückbleibende destilliert man im Vakuum, wobei zwischen 180° und 200° Rhodanessigsäureester übergeht, Rhodanuressigester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C{-}N{=}C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $N{-}C(S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5){=}N$ (Syst. No. 3868) im Rückstand bleibt (HEINTZ, *A.* **136**, 223). — Flüssig. — Kp: 225° (partielle Zersetzung) (KLASON, *B.* **10**, 1349); Kp_{15}: 118—122° (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 76); Kp_{10}: 115—125° (HARRIES, KLAMT, *B.* **33**, 1156); Kp_{10}: 117° (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 119). D: 1,174 (HEINTZ, *A.* **136**, 226). — Wandelt sich bei wiederholtem Destillieren in Rhodanuressigester um, unter gleichzeitiger Bildung von amorphen Farbstoffen, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Thiodiglykolsäure und Thiodiglykolsäureester, Acetylrhodanid, Cyansulfid, Äthylcarbylamin und Propionitril (?) (KLASON, *B.* **14**, 734). Beim Destillieren mit wasserhaltiger Phosphorsäure erhält man hauptsächlich Thioglykolsäureäthylester (HEINTZ, *A.* **136**, 237). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Carbaminyl-thioglykolsäure, mit konz. Salzsäure „Senfölessigsäure" $H_2C\cdot S$; $OC\cdot NH$ $>CO$ (Syst. No. 4298) (KLASON, *B.* **10**, 1352). Beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak bildet sich die Verbindung $H_2C\cdot S$; $OC\cdot NH$ $>C:NH$ (Syst. No. 4298) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **238**, 11, 318). Beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff unter Druck entsteht Rhodaninsäure $CH_2{-}S$; $CO{-}NH$ $>CS$ (Syst. No. 4298) (MIOLATI, *A.* **262**, 87). Beim Erhitzen mit Äthyljodid oder Äthylbromid auf 120° bilden sich Äthylrhodanid und Jod- oder Bromessigsäureester (KLASON, *B.* **10**, 1349).

Thiocarbomethoxy-thioglykolsäure-äthylester, Methylxanthogenessigsäureäthylester $C_6H_{10}O_3S_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylxanthogenessigsäure (S. 251) mit Äthylalkohol und HCl (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 275). — Öl. Kp_{32}: 158°. D_4^{20}: 1,225. n_D: 1,535.

Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure-äthylester, Äthylxanthogenessigsäureäthylester $C_7H_{12}O_3S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kaliumxanthogenat und Chloressigsäureäthylester (ČECH, STEINER, *B.* **8**, 902). — Übelriechendes Öl. — Zersetzt sich bei

der Destillation unter gewöhnlichem Druck (Č., ST.). Kp_{20}: 157°; D_4^{20}: 1,179 (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 270).

Carbonyl-bis-[thioglykolsäureäthylester] $C_9H_{14}O_5S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäureäthylester in mit Eis gekühlte Salpetersäure (D: 1,4) (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49° (H.), 49,2° (BILLMANN, *C.* **1907** II, 1779; *A.* **364**, 321).

Thiocarbaminyl-thioglykolsäure-äthylester $C_5H_9O_2NS_2 = H_2N \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Ammoniumdithiocarbamat in der Kälte (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 53). — Prismen. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit Alkohol oder Wasser in Rhodaninsäure $\begin{matrix} CH_2—S \\ | \\ CO—NH \end{matrix}\!\!>\!CS$ (Syst. No. 4298) über.

[Acetyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäure-äthylester $C_7H_{11}O_3NS_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Rhodanessigsäureäthylester und Thioessigsäure durch Erwärmen (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 267). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 82°.

Thiocarbonyl-bis-[thioglykolsäureäthylester] $C_9H_{14}O_4S_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure (S. 252) mit Alkohol und HCl (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 286). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 47°.

Dimethylsulfid-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Thiodiglykolsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiodiglykolsäure (S. 253) mit Alkohol und HCl (E. SCHULZE, *Z.* **1865**, 78). Aus Chloressigester und alkoholischem Kaliumhydrosulfid, neben Thioglykolsäureester (J. WISLICENUS, *A.* **146**, 153). — Kp: 267—268° (korr.) (W.). — Es gelingt nicht, durch Kochen mit Bleiverbindungen in dem Ester den Schwefel gegen Sauerstoff auszutauschen (HEINTZ, *A.* **140**, 226).

Dimethylsulfon-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Sulfondiessigsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der Säure (S. 253) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (LOVÉN, *B.* **17**, 2821). — Dickes Öl. Destilliert nicht unzersetzt. — Die alkoholische Lösung gibt mit Natriumäthylat und Äther einen amorphen Niederschlag einer Natriumverbindung. Durch Behandlung mit Natriummethylat und Methyljodid entsteht α.α'-Sulfon-diisobuttersäure-diäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Bis-[carbäthoxymethyl]-disulfid, Dithiodiglykolsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure (S. 254) mit Alkohol und HCl (KLASON, *B.* **14**, 411). — Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Siedet bei etwa 280° unter teilweiser Zersetzung (K.). Kp_{14}: 164° (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1648). Schwerer als Wasser (K.). — Gibt mit alkoholischem Ammoniak das Amid (K.).

Thioglykolsäureäthylester-S-sulfonsäure, saures Thiosulfat des Glykolsäureäthylesters $C_4H_8O_5S_2 = HO_3S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. S. 238.

[Thiocarbäthoxy]-thioglykolsäure-propylester, Äthylxanthogenessigsäurepropylester $C_8H_{14}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus äthylxanthogensaurem Kalium und Chloressigsäurepropylester (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 446). — Hellgelbes Öl.

S-Cyan-thioglykolsäure-isoamylester, Rhodanessigsäureisoamylester $C_8H_{13}O_2NS = NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Chloressigsäureisoamylester und Kaliumrhodanid (KLASON, *B.* **10**, 1348). — Siedet fast unzersetzt bei 255° (K.); Kp_{17}: 145—147° (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 76).

Dimethylsulfid-α.α'-dicarbonsäure-dichlorid, Thiodiglykolsäure-dichlorid $C_4H_4O_2Cl_2S = ClOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Thiodiglykolsäure (S. 253) und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 69). — Flüssig.

Äthanthiol-(2)-amid-(1), Sulfhydrylessigsäureamid, Mercaptoessigsäureamid, Thioglykolsäureamid $C_2H_5ONS = HS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht, neben Thiodiglykolsäurediamid, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine konz. alkoholische, mit etwas konz. Ammoniak versetzte Lösung von Chloracetamid; krystallisiert aus dem Filtrat vom Thiodiglykolsäurediamid beim teilweisen Abdestillieren des Alkohols aus (E. SCHULZE, *Z.* **1865**, 73). Aus dem Äthylester der Thioglykolsäure und konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KLASON, CARLSON, *B.* **39**, 736). — Schwach und unangenehm riechende Nadeln.

F: 52° (K., C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K., C.). — Wird an der Luft bald zu Dithiodiglykolsäurediamid $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ oxydiert (K., C.).

S-Äthyl-thioglykolsäure-amid, [Äthylthio]-essigsäure-amid $C_4H_9ONS = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylthioglykolsäureäthylester und Ammoniak (KLASON, *Bl.* [2] **23**, 445). — Prismen. F: 44°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

S-Cyan-thioglykolsäure-amid, Rhodanessigsäureamid, Rhodanacetamid $C_3H_4ON_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 297. — *B.* Man erhitzt molekulare Mengen Kaliumrhodanid und Chloracetamid, in verdünntem Alkohol gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbade und läßt die Lösung verdunsten (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **238**, 14; vgl. MIOLATI, *G.* **23** I, 91). — Prismen (aus Wasser). F: 115° (F., B.), 112° (M.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (F., B.), unlöslich in Äther und Benzol (M.). — Wird von kalter Schwefelsäure in Isothiohydantoin $\begin{array}{l}H_2C\cdot S—\\HN:C\cdot NH\end{array}\!\!>CO$ (Syst. No. 4298) übergeführt (M.). Wird bei Einw. von Ammoniak in Pseudothiohydantoin $\begin{array}{l}H_2C\cdot S—\\OC\cdot NH\end{array}\!\!>C:NH$ (Syst. No. 4298) umgewandelt (M.; F., B.). Wird beim Eindampfen mit Salzsäure in Ammoniumchlorid und Senfölessigsäure $\begin{array}{l}H_2C—S—\\OC—NH\end{array}\!\!>CO$ zerlegt (Syst. No. 4298) (M.). Einw. von Thiobenzoesäure: WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 297.

Rhodanacetyl-carbamidsäure-äthylester $C_6H_8O_3N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 296. — *B.* Durch 10 Minuten lange Einw. von 10 g Chloracetyl-urethan auf eine Lösung von 6 g Rhodankalium in 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade (FRERICHS, *Ar.* **237**, 304). — Nädelchen (aus Ligroin mit 10% Essigester). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwerer in Wasser. — Geht durch 1-stdg. Kochen der wäßr. Lösung in Pseudothiohydantoincarbonsäureester $\begin{array}{l}H_2C—S\\OC—N\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\!\!>C:NH$ (Syst. No. 4298) über. Löst sich in Ätzalkalien und Ammoniak mit dunkelrotgelber Farbe; die Lösung entwickelt beim Ansäuern viel Schwefelwasserstoff. Liefert mit Thiobenzoesäure [Benzoyl-thiocarbaminyl]-thioglykoloyl-carbamidsäureäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (W., M.).

Rhodanacetyl-carbamidsäure-isoamylester $C_9H_{14}O_3N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 286. — *B.* 20 g Chloracetyl-carbamidsäure-isoamylester werden mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 150 ccm Alkohol 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt (FRERICHS, *Ar.* **237**, 311). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 58° (F.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (F.).

Isothioureidoessigsäureureid $C_4H_8O_2N_4S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — Verbindung $C_4H_8O_2N_4S + HCl$. *B.* Durch Auflösen von Chloracetyl-harnstoff $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ und Thioharnstoff in Alkohol bei 60—70° (KRAMPS, *B.* **13**, 790). Flockig. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Auflösen in Wasser in Pseudothiohydantoin (Syst. No. 4298) und Harnstoff.

[Thiocarbomethoxy]-thioglykolsäureamid, Methylxanthogenacetamid $C_4H_7O_2NS_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus methylxanthogensaurem Kalium und Chloracetamid in Alkohol (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 448). — Schuppen. F: 119°.

[Thiocarbäthoxy]-thioglykolsäureamid, Äthylxanthogenacetamid $C_5H_9O_2NS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus äthylxanthogensaurem Kalium und Chloracetamid in Alkohol (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 443). — Blättrige Krystalle. F: 114°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

[Methylxanthogenacetyl]-carbamidsäure-äthylester $C_7H_{11}O_4NS_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyl-urethan und methylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 81). — Blättchen (aus Alkohol). F: 92—93°. Löslich in Äther, heißem Alkohol, Eisessig und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

[Methylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_5H_8O_3N_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-harnstoff und methylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 77). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Wasser. — Beständig gegen konz. Säuren; wird durch Alkalien zersetzt.

[Äthylxanthogenacetyl]-carbamidsäure-äthylester $C_8H_{13}O_4NS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyl-urethan und äthylxanthogensaurem Kalium

in siedendem Alkohol (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 81). — Nadeln. F: 103—104°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[Äthylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_6H_{10}O_3N_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-harnstoff und äthylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 78). — Nadeln. F: 177—178°.

[Propylxanthogenacetyl]-carbamidsäure-äthylester $C_9H_{15}O_4NS_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyl-urethan und propylxanthogensaurem Kalium in siedendem Alkohol (F., R., *Ar.* **244**, 81). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 93—94°. Löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

[Propylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_7H_{12}O_3N_2S_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-harnstoff und propylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 78). — Farblose Nadeln. F: 168° bis 169°. Löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther.

[Dithiocarbäthoxy]-thioglykolsäureamid $C_5H_9ONS_3 = C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2,7 g Chloracetamid und 5 g Kalium-Äthyltrithiocarbonat in wäßr. oder alkoholischer Lösung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **75**, 185). — Goldglänzende Blätter (aus warmem Wasser oder Alkohol). F: 123,5—124°. Leicht löslich in Alkohol.

Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäureamid $C_5H_8O_2N_2S_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäureäthylester mit kaltem konz. wäßr. Ammoniak (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **79**, 267). Aus Chloracetamid und Kaliumtrithiocarbonat (H.). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 195° und ist bei 205° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

Dimethylsulfid-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-monoamid, Thiodiglykolsäure-monoamid, Thiodiglykolamidsäure $C_4H_7O_3NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von saurem thioglykolsaurem Ammoniak auf 145° (E. SCHULZE, *Z.* **1866**, 183). Aus dem Imid der Thiodiglykolsäure (Syst. No. 4298) durch Versetzen mit einer warmen konz. Lösung der äquivalenten Menge Bariumhydroxyd (SCH.). — Prismen. F: 125°. Ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heißem. Geht bei stärkerem Erhitzen in das Imid über. — $AgC_4H_6O_3NS$. Nadeln (aus heißem Wasser). — $Ca(C_4H_6O_3NS)_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_4H_6O_3NS)_2 + H_2O$. Nädelchen, in Wasser sehr leicht löslich; wird daraus durch Alkohol gefällt.

Dimethylsulfid-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diamid, Thiodiglykolsäure-diamid $C_4H_8O_2N_2S = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetamid und Ammoniumsulfid in Alkohol (E. SCHULZE, *Z.* **1865**, 74). — Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Dimethylsulfon-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diamid, Sulfon-bis-essigsäureamid $C_4H_8O_4N_2S = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Sulfondiessigsäurediäthylester (S. 257) und konz. Ammoniak (LOVÉN, *B.* **17**, 2821). — Blättchen. Bräunt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

N.N'-Dicarbäthoxy-thiodiglykolsäure-diamid, Thiodiglykoloyl-bis-[carbamidsäure-äthylester] $C_{10}H_{16}O_6N_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyl-urethan und KSH in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **237**, 301). — Blättchen (aus Alkohol). F: 187° (Bräunung). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Thiodiglykoloyl-bis-[carbamidsäure-isobutylester] $C_{14}H_{24}O_6N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-carbamidsäure-isobutylester und KSH in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **237**, 301). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Thiodiglykoloyl-bis-[carbamidsäure-isoamylester] $C_{16}H_{28}O_6N_2S = C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Chloracetyl-carbamidsäureisoamylester und KSH in Alkohol (F., *Ar.* **237**, 303). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 137,5°.

Thiodiglykolsäure-diureid $C_6H_{10}O_4N_4S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-harnstoff und KSH in Alkohol (F., *Ar.* **237**, 303). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Dimethyldisulfid-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diamid, Dithiodiglykolsäurediamid $C_4H_8O_2N_2S_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dithiodiglykolsäurediäthylester (S. 257) und alkoholischem Ammoniak (KLASON, *B.* **14**, 411). Aus Thioglykolsäureamid durch Oxydation an der Luft (K., CARLSON, *B.* **35**, 736). Man leitet in die alkoholische Lösung des Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäuremethylesters trocknes Ammoniak ein und setzt die erhaltene Lösung der Einw. der Luft aus (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 287). — Blätter (aus Wasser). F: 155° (K., C.), 149° (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (H.).

Thio-tetrakis-[thioglykolsäureamid], „Pentathio-tetraglykolamid" $C_8H_{16}O_4N_4S_5 = S(\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_4$. *B.* Aus Dichloracetamid durch Ammoniumsulfid (ULPIANI, CHIEFFI,

R. A. L. [5] **15** II, 514). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146—148°. Löslich in warmem Wasser. — Bei der Einw. von 6 Mol.-Gew. KOH wird eine Säure gebildet, welche bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung Dithiodiglykolsäure liefert.

Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure-nitril, Äthylxanthogenacetonitril $C_5H_7ONS_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus xanthogensaurem Kalium und Chloracetonitril in alkoholischer Lösung (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 444). — Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Verbindungen, die von der Äthanol-(2)-thiolsäure-(1) $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot SH$ abgeleitet werden können.

Glykoloyl-thiocyanat, Oxyacetyl-rhodanid $C_3H_3O_2NS = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot S\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Glykolsäureester und Thioharnstoff in siedendem absolutem Alkohol, neben Glykoloylcyanamid (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 336). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 106°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Glykolsäure und Rhodanwasserstoffsäure.

Äthoxy-thioessigsäureamid $C_4H_9ONS = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthoxyessigsäurenitril durch Erhitzen mit Alkohol, welcher mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt ist (SOMMELET, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 501; *Bl.* [4] **1**, 375). — Tafeln (aus Benzol). F: 81°.

Propyloxy-thioessigsäureamid $C_5H_{11}ONS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Analog derjenigen des Äthoxy-thioessigsäureamids (s. o.) (SOMMELET, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 503; *Bl.* [4] **1**, 376). — F: 63°.

Isobutyloxy-thioessigsäureamid $C_6H_{13}ONS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. F: 60—61° (SOMMELET, *C. r.* **143**, 828; *A. ch.* [8] **9**, 503; *Bl.* [4] **1**, 376).

Verbindungen, die von dem Selenanalogon der Glykolsäure $HSe\cdot CH_2\cdot CO_2H$ abgeleitet werden können.

Diäthyl-carboxymethyl-selenoniumhydroxyd, Base des Diäthylselenetins $C_6H_{14}O_3Se = HO\cdot Se(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid $Br\cdot Se(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ entsteht durch Zusammenbringen von Diäthylselenid mit Bromessigsäure; man zerlegt das Bromid durch Silberoxyd (CARRARA, *G.* **24** II, 174). — Zerfließliche Krystalle. Reagiert sauer (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 3×10^{-10} (CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] **6** II, 212). — $C_6H_{13}O_2Se\cdot Br$. Zerfließliche Krystalle. F: 74°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (C.). — $2C_6H_{13}O_2Se\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Prismen (C.).

Selencyan-essigsäure $C_3H_3O_2NSe = NC\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man neutralisiert eine gesättigte wäßr. Lösung von Chloressigsäure mit Kaliumcarbonat, fügt 1 Mol.-Gew. festes Selencyankalium hinzu, erwärmt kurze Zeit und saugt dann die gebildeten Krystalle ab. Dieselben werden mit kochendem Alkohol extrahiert. Das auskrystallisierte Kaliumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Selencyanessigsäure ausgeäthert (G. HOFMANN, *A.* **250**, 300). — Nadeln. F: 84—85°. Äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in Benzol, fast gar nicht in Chloroform und Ligroin. Unbeständig. Bei der Einw. von Salzsäure wird Ammoniak abgespalten. — Kaliumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Ba(C_3H_2O_2NSe)_2$. Gummiartig.

Dimethylselenid-α.α'-dicarbonsäure, Selendiglykolsäure $C_4H_6O_4Se = HO_2C\cdot CH_2\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus chloressigsaurem Ammoniak und Ammoniumselenid in alkoholischer Lösung; man fällt das auskrystallisierte Salzgemisch mit Kupfersulfat, den Niederschlag des Kupfersalzes zerlegt man mit H_2S (E. SCHULZE, ULRICH, *B.* **8**, 773). — Monoklin prismatische (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 448; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 116) Krystalle. F: 107° (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}24\times 10^{-4}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 456). — Ammoniumsalz. Unlöslich in Alkohol (SCH., U.). — Kupfersalz. Blaugrüner krystallinischer Niederschlag (SCH., U.).

Dimethylselenid-bis-[carbonsäureamid], Selendiglykolsäure-diamid $C_4H_8O_2N_2Se = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetamid und alkoholischem Ammoniumselenid (E. SCHULZE, ULRICH, *B.* **8**, 773). — Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Selencyanessigsäureamid, Selencyanacetamid $C_3H_4ON_2Se = NC\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetamid und Selencyankalium in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 198). — Prismatische Krystalle. F: 123—124°. Löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

Selencyanacetyl-carbamidsäure-äthylester $C_6H_8O_3N_2Se$ = NC·Se·CH_2·CO·NH·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Chloracetyl-urethan und Selencyankalium in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 198). — Ölig.

Selencyanessigsäureureid, Selencyanacetyl-harnstoff $C_4H_5O_2N_3Se$ = NC·Se·CH_2·CO·NH·CO·NH_2. *B.* Aus Chloracetyl-harnstoff und Selencyankalium in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 180). — Schwach gelb gefärbte Blättchen. F: 178—179° (Zers.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln, leichter in heißem Eisessig. — Geht beim Kochen mit Wasser, ferner beim Behandeln mit 10%igem wäßr. Ammoniak in der Kälte und durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (zweckmäßig in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. von Anilin) unter Entwicklung von Dicyan in Diselendiglykoloyldiharnstoff (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit 10%igem wäßr. Ammoniak ein Gemisch von Hydantoin $\begin{matrix}H_2C-NH\\ OC-NH\end{matrix}\!\!>$CO (Syst. No. 3587), Selencyanammonium und Diselendiglykoloyldiharnstoff. Bildet beim Erhitzen mit einer alkoholischen Rhodankaliumlösung Pseudothiohydantoin $\begin{matrix}H_2C-S\\ OC-NH\end{matrix}\!\!>$C:NH (Syst. No. 4298).

Diselendiglykolsäure-diureid, Diselendiglykoloyl-diharnstoff $C_6H_{10}O_4N_4Se_2$ = H_2N·CO·NH·CO·CH_2·Se·Se·CH_2·CO·NH·CO·NH_2. *B.* Durch Erhitzen von Selencyanacetyl-harnstoff mit Wasser (FRERICHS, *Ar.* **241**, 183) oder durch Behandeln mit kaltem wäßr. Ammoniak (F.) oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (zweckmäßig in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. von Anilin) (F.). — Gelblich gefärbte Krystallmasse (aus Eisessig). F: 221°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, leichter löslich in heißem Eisessig.

3. Oxy-carbonsäuren $C_3H_6O_3$.

1. ***Propanol-(2)-säuren-(1), α-Oxy-äthan-α-carbonsäuren, α-Oxy-propionsäuren, Äthylidenmilchsäuren*** $C_3H_6O_3$ = CH_3·CH(OH)·CO_2H.

a) ***In freiem Zustande rechtsdrehende α-Oxy-propionsäure, d-α-Oxy-propionsäure, d-Milchsäure, Fleischmilchsäure, Paramilchsäure*** $C_3H_6O_3$ = CH_3·CH(OH)·CO_2H. Vorschlag zur Bezeichnung der rechtsdrehenden Milchsäure als l-Milchsäure auf Grund der Linksdrehung ihrer Salze und Ester: WALDEN, *B.* **32**, 2861.

Vorkommen.

d-Milchsäure findet sich in der Flüssigkeit des Muskelfleisches (LIEBIG, *A.* **62**, 281, 326; J. WISLICENUS, *A.* **167**, 302; BÖHM, *J.* **1880**, 1089; ASTASCHEWSKY, *H.* **4**, 397; HEFFTER, *C.* **1893** II, 378; **1897** I, 716; SCHWIENING, *C.* **1894** I, 1112; SIEGFRIED, *B.* **28**, 515; *H.* **21**, 371; GAUTRELET, *C. r.* **137**, 417; GRIFFITHS, *Ch. N.* **91**, 146; FLETCHER, HOPKINS, *C.* **1907** I, 1442; LYMAN, *C.* **1908** II, 1273; vgl. auch INOUYE, KONDO, *H.* **54**, 481; FREW, *H.* **60**, 15). Der Gehalt an d-Milchsäure wird durch die Tätigkeit der Muskeln erhöht (SPIRO, *H.* **1**, 117; MARCUSE, *C.* **1887**, 1171; WERTHER, *C.* **1889** II, 696; FLETCHER, HOPKINS, *Journ. of Physiology* **35**, 247; vgl. auch J. MÜLLER, *C.* **1908** I, 1567). d-Milchsäure findet sich stets in der Leber, den Nieren und der Magendarmwand (MORISHIMA, *A. Pth.* **43**, 221, 237). In der Rinderlunge (SAITO, YOSHIKAWA, *H.* **62**, 110). In der Rindermilz und den Lymphdrüsen (HIRSCHLER, *H.* **11**, 41; MORIYA, *H.* **43**, 400). In der Thymusdrüse (MOSCATELLI, *H.* **12**, 416; MORIYA, *H.* **43**, 400; SAITO, YOSHIKAWA, *H.* **62**, 108). Im Glaskörper (PAUTZ, *Z. B.* **31**, 237). Über das Vorkommen im Gehirn und in anderen tierischen Organen vgl. MORIYA, *H.* **43**, 397. d-Milchsäure findet sich ferner in der Schweinegalle (STRECKER, *A.* **123**, 354). In der Pericardialflüssigkeit von Ochsen (KÜLZ, *Z. B.* **32**, 252). Im Blute des Menschen und der Tiere (GAGLIO, *J. Th.* **1886**, 135; BERLINERBLAU, *A. Pth.* **23**, 333; IRISAWA, *H.* **17**, 348; MORISHIMA, *A. Pth.* **43**, 232; SAITO, KATSUYAMA, *H.* **32**, 216; ASHER, JACKSON, *Z. B.* **41**, 393), in vermehrter Menge nach Muskelanstrengung (SPIRO, *H.* **1**, 117), bei gestörter Zirkulation infolge Sauerstoffmangels (auch infolge von Vergiftungen mit Kohlenoxyd, Blausäure usw.) (ARAKI, *H.* **15**, 358; **19**, 423; ZILLESSEN, *H.* **15**, 387; IRISAWA, *H.* **17**, 349; SAITO, KATSUYAMA, *H.* **32**, 219, 223) und im Leichenblut (SALOMON, *H.* **2**, 65; IRISAWA, *H.* **17**, 341). Im Harn nach anstrengendem Marsche (COLASANTI, MOSCATELLI, *G.* **17**, 548; MOSCATELLI, *J.* **1890**, 2258), bei ungenügender Sauerstoffzufuhr zum Organismus (ARAKI, *H.* **15**, 342; **19**, 422; ZILLESSEN, *H.* **15**, 395; HOPPE-SEYLER, ARAKI, *H.* **20**, 365; v. TERRAY, *C.* **1897** I, 179), bei Vergiftungen mit Kohlenoxyd (ARAKI, *H.* **15**, 351; **19**, 429; SAITO, KATSUYAMA, *H.* **32**, 219), mit Phosphor (SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 138; ARAKI, *H.* **17**, 311) oder mit anderen Giften (ARAKI, *H.* **15**, 358, 546; **17**, 331; ZILLESSEN, *H.* **15**, 398). Im Harn bei akuter Leberatrophie (SCHULTZEN, RIESS, *C.* **1869**, 681). Im Harn von Tieren, welchen die Leber exstirpiert wurde (MINKOWSKI, *A. Pth.* **21**, 67; *C.* **1893** I, 894; NEBELTHAU,

Z. B. **25**, 123; WERTHER, *C.* **1889** II, 697; SALASKIN, ZALESKI, *H.* **29**, 540). Im Harn nach epileptischen Anfällen (ARAKI, *H.* **15**, 363; INOUYE, SAIKI, *H.* **37**, 203). Über das Vorkommen im pathologischen Harn vgl. ferner: WIBEL, *B.* **4**, 139; NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **25**, 43; HEUSS, *A. Pth.* **26**, 153; *J.* **1890**, 2258; IRISAWA, *H.* **17**, 346; SCHÜTZ, *H.* **19**, 482; JERUSALEM, *Bio. Z.* **12**, 386; *C.* **1908** II, 1209. Im Harn von Diabetikern nach Darreichung von Isobuttersäure (BÄR, BLUM, *C.* **1906** II, 698). Im Harn von schwangeren Frauen nach dem Erbrechen (UNDERHILL, *C.* **1907** I, 1553); nach der Entbindung (VICARELLI, *C.* **1894** I, 777). In der Cerebrospinalflüssigkeit von Kindern, besonders bei entzündlichen Prozessen (LEHNDORFF, BAUMGARTEN, *C.* **1907** II, 1538). In der Cerebrospinalflüssigkeit, im Urin und im Blut eklamptischer Frauen (FÜTH, LOCKEMANN, *C.* **1906** I, 1452, 1504; ZWEIFEL, *C.* **1906** I, 1503; DOESSCHATE, *H.* **54**, 152; DONATH, *H.* **54**, 550). In pathologischen Transsudaten und Exsudaten (SALOMON, *H.* **2**, 87). — Im Krabbenextrakt (ACKERMANN, KUTSCHER, *C.* **1907** II, 264. — Zum physiologischen Vorkommen der d-Milchsäure vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. 1, S. 1067—1071.

Bildung.

Bei der Milchsäuregärung (s. S. **268**) von Kohlenhydraten entsteht, meist neben inaktiver Milchsäure, eine der aktiven (d- bezw. l-) Milchsäuren im Überschuß (vgl. NENCKI, *C.* **1891** I, 884; KAYSER, *C.* **1895** I, 93; GÜNTHER, THIERFELDER, *C.* **1895** I, 295; **1896** I, 268; **1900** II, 730; LEICHMANN, *C.* **1896** I, 823; DUCLAUX, *C.* **1896** I, 123; SIEBER, SCHUMOWA, *C.* **1896** II, 1126; POTTEVIN, *Ch. Z.* **22** Rep., 39; KOZAI, *C.* **1899** II, 218; LEICHMANN, v. BAZAREWSKI, *C.* **1900** I, 1137; **1900** II, 56; EPSTEIN, *C.* **1900** II, 492; THIELE, *C.* **1905** I, 111; MC KENZIE, *Soc.* **87**, 1375; BERTRAND, WEISWEILLER, *A.* **351**, 500; HERZOG, HÖRTH, *H.* **60**, 149). So entsteht d-Milchsäure: zuweilen bei der Gärung von Dextrin, Rohrzucker, Milchzucker und Glykose in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines (MALY, *B.* **7**, 1567); bei der Gärung von Glykose durch den Micrococcus acidi paralactici (NENCKI, SIEBER, *M.* **10**, 535; vgl. auch HASHIMOTO, *C.* **1902** I, 438); beim Säuern der Milch bei gewöhnlicher Temperatur durch Streptococcus lacticus und Streptococcus pyogenes (HEINEMANN, *C.* **1907** I, 1805); bei der Vergärung der Milch durch den Bacillus bulgaricus (BERTRAND, WEISWEILLER, *A.* **351**, 500); bei der Vergärung von Glykose oder Milchzucker durch den Bacillus boocopricus (EMMERLING, *B.* **29**, 2727). Über Bildung von d- bezw. l-Milchsäure aus Zuckerarten durch den Colibacillus vgl.: PÉRÉ, *C.* **1894** I, 411; **1898** I, 518; HARDEN, *Soc.* **79**, 617. d-Milchsäure entsteht auch neben Buttersäure bei der Vergärung von Kohlenhydraten durch manche Buttersäurebakterien oder verwandte pathogene Buttersäuregärungserreger (SCHATTENFROH, GRASSBERGER, *C.* **1899** I, 1249; **1900** I, 777; GRASSBERGER, *C.* **1903** II, 843). Bei der Gärung des Inosits mit faulem Käse (HILGER, *A.* **160**, 335; vgl. dagegen VOHL, *B.* **9**, 984). — d-Milchsäure bildet sich bei der Autolyse der Muskeln (INOUYE, KONDO, *H.* **54**, 481; FREW, *H.* **60**, 15), der Leber (neben inaktiver Milchsäure) (MAGNUS-LEVY, *B. Ph. P.* **2**, 272; TÜRKEL, *Bio. Z.* **20**, 431), der Thymusdrüse und der Lunge (SAITO, YOSHIKAWA, *H.* **62**, 107), der Rindermilz (KIKKOJI, *H.* **53**, 415) und der Stierhoden (MOCHIZUKI, ARIMA, *H.* **49**, 108).

d-Milchsäure erhält man bei mehrwöchigem Stehen von inaktivem milchsaurem Ammonium mit Penicillium glaucum (und Nährsalzen) (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 2720; LINOSSIER, *Bl.* [3] **6**, 10; MC KENZIE, HARDEN, *Soc.* **83**, 427). Auch bei bakterieller Vergärung von inaktivem milchsaurem Calcium (in Gegenwart von Nährsalzen) bleibt d-Milchsäure zurück (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 1028). Das Zinkammoniumsalz der inaktiven Milchsäure zerfällt spontan in wäßr. Lösung in die Zinkammoniumsalze der d- und l-Milchsäure; aus der Lösung kann man bei geeigneter Konzentration durch Impfen mit Zinkammonium-d-lactat das Salz der d-Milchsäure zur Ausscheidung bringen (PURDIE, *Soc.* **63**, 1144; PURDIE, WALKER, *Soc.* **67**, 617; WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1419). Man spaltet inaktive Milchsäure in d- und l-Milchsäure, indem man mit Strychnin (PURDIE, WALKER, *Soc.* **61**, 754), Chinin (JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 57, 204; J., GODCHOT, *C. r.* **140**, 719), oder Morphin (IRVINE, *Soc.* **89**, 935) die entsprechenden Lactate darstellt und sie auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit durch Krystallisation trennt. Der l-Menthylester der inaktiven Milchsäure läßt sich durch fraktionierte Hydrolyse teilweise zu d- und l-Milchsäure verseifen (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1009, 1016). Durch Reduktion des Brenztraubensäure-d-amylesters mit Aluminiumamalgam und Verseifung des Reduktionsproduktes mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erhält man d-Milchsäure (MC KENZIE, MÜLLER, *Soc.* **95**, 545). — d-Milchsäure entsteht aus l-α-Brom-propionsäure und Silbercarbonat in Wasser, sowie aus d-α-Brompropionsäure und verdünnter Kalilauge (E. FISCHER, *B.* **40**, 493, 503). Aus d-Alanin durch salpetrige Säure (E. FISCHER, SKITA, *H.* **33**, 190).

Darstellung.

Aus Fleischextrakt: Man zieht feingehacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, befreit die wäßr. Auszüge durch Kochen von Albumin und Farbstoff, fällt aus dem Filtrat mit einer

konz. Bariumhydroxydlösung die beigemischten Phosphate, konzentriert die Flüssigkeit auf $^1/_{20}$ ihres Volums, filtriert das nach längerem Stehen in der Wärme sich abscheidende Kreatin ab, dampft etwas weiter ein, versetzt mit Alkohol bis zur Trübung, worauf sich nach einigen Tagen inosinsaure Salze (Syst. No. 4843) absetzen, dampft das Filtrat ein, löst den Rückstand in Alkohol, dampft die alkoholische Lösung ein, mischt den Rückstand, welcher nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, mit dem gleichen Volum Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure + 2 Vol. Wasser) und gleich darauf mit dem 3—4-fachen Volum Alkohol (um das gebildete Kaliumsulfat zu entfernen), fällt das Filtrat mit Äther, filtriert, konzentriert das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz, mischt mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion, löst die ausgeschiedenen Krystalle des Calciumlactats in 60%igem Alkohol und dampft das Filtrat ein; man zersetzt das Calciumsalz mit Schwefelsäure und zieht mit Äther die d-Milchsäure aus (LIEBIG, *A.* **62**, 286, 327). — Man löst 1 Tl. Fleischextrakt in 2 Tln. heißem Wasser, fällt mit 4 Tln. 90%igem Alkohol, filtriert von zähem Niederschlag ab, verdunstet das Filtrat zum dünnen Sirup, fällt mit 4 Tln. 98%igem Alkohol, filtriert, verjagt im Filtrat den Alkohol und läßt die zurückbleibende Lösung erkalten, wonach sich bei längerem Stehen oder auf erneuten Alkoholzusatz Krystalle von beigemengten organischen Basen ausscheiden; man dampft die filtrierte Lösung ein, säuert stark mit Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 2 Vol. H_2O) an, extrahiert etwa 6 mal mit Äther, destilliert von den ätherischen Auszügen den Äther ab, verdünnt mit Wasser, kocht mit Bleicarbonat (zur Entfernung der Schwefelsäure), zersetzt in der filtrierten Lösung das Bleisalz der d-Milchsäure mit Schwefelwasserstoff, neutralisiert das Filtrat mit Zinkcarbonat, dampft die Lösung des so erhaltenen Zinksalzes ein und vermischt mit dem doppelten Volum absolutem Alkohol, wodurch beim Abkühlen oder längerem Stehen die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Durch Zersetzen der kalt gesättigten Lösung des Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen bis zum dünnen Sirup, Lösen in Äther und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man d-Milchsäure (WISLICENUS, *A.* **167**, 305; KLIMENKO, Ж. **12**, 19).

Aus inaktiver Milchsäure: Man gibt zu einer heißen Lösung von inaktiver Milchsäure Morphin, filtriert von dem zunächst sich ausscheidenden Morphinsalz der l-Milchsäure ab, engt das Filtrat zur Sirupkonsistenz ein und führt das in dem Sirup enthaltene Morphinsalz der d-Milchsäure in das Zinksalz über (IRVINE, *Soc.* **89**, 937). — Versuche zur Gewinnung von d-Milchsäure aus inaktiver Milchsäure durch Spaltung mittels Chinins: JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 56. Abscheidung einer von inaktiver Milchsäure möglichst freien d-Milchsäure aus ihrem Chininsalz: JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **140**, 719.

Physikalische Eigenschaften.

Abgeplattete, harte, strahlig gruppierte, sehr zerfließliche Prismen; F: 25—26° (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **140**, 720). Beim Konzentrieren der wäßr. Lösung der d-Milchsäure auf dem Wasserbade oder bei der Destillation im Vakuum geht unter gleichzeitiger Bildung von stark linksdrehenden Anhydriden [Lactylmilchsäure (?)] mit den Wasserdämpfen viel Milchsäure verloren (JU., GO., *C. r.* **140**, 720). — Das spezifische Drehungsvermögen der d-Milchsäure nimmt mit steigernder Verdünnung der wäßr. Lösung ab. $[\alpha]_D^{15}$: +3,82 (10,458 g $C_3H_6O_3$ in 100 ccm Wasser), +3,33° (5,022 g $C_3H_6O_3$ in 100 ccm Wasser), + 2,67° (2,511 g $C_3H_6O_3$ in 100 ccm Wasser) (JU., GO., *C. r.* **140**, 720).

Chemisches Verhalten.

d-Milchsäure verhält sich gegen Reagenzien wie gewöhnliche Milchsäure (s. S. **273**) (WISLICENUS, *A.* **167**, 338). — d-Milchsäure liefert, wenn sie in kleinen Mengen (10 g) im Vakuum rasch destilliert wird, nur linksdrehendes Lactid (d-Lactid) $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CO\\ \dot{} \qquad \dot{}\\ CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 2759), wenn sie in größeren Mengen destilliert wird, ein Gemisch von linksdrehendem und inaktivem Lactid; die Racemisierung bei der Umwandlung von d-Milchsäure in Lactid unter dem Einfluß der Wärme erfolgt nur allmählich (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **141**, 111; vgl. STRECKER, *A.* **105**, 313; WISLICENUS, *A.* **167**, 316). In konz. wäßr. Lösung von d-Milchsäure bilden sich beim Stehen linksdrehende Anhydrisierungsprodukte (WISLICENUS, *A.* **167**, 320; JU., GO., *C. r.* **140**, 719). — d-Milchsäure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140° in Ameisensäure und Acetaldehyd (WI., *A.* **167**, 333). Wird von Chromsäure zu Kohlendioxyd und Essigsäure, aber nicht zu Malonsäure oxydiert (WISLICENUS, *A.* **167**, 335). Läßt sich durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid bezw. Phosphorpentabromid in d-α-Chlor-propionsäure bezw. d-α-Brom-propionsäure überführen (WALDEN, *B.* **28**, 1293). Beim Erhitzen der d-Milchsäure mit Eisessig und Natriumacetat auf 180° im geschlossenen Rohr, sowie beim Kochen der wäßr. Lösung von d-milchsaurem Zink mit essigsaurem Zink entsteht eine Säure $C_5H_8O_4$ (?) vom Schmelzpunkt 166—167° (SIEGFRIED, *B.* **22**, 2715; vgl. ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **37**, 3973). — Bindung von Kohlendioxyd in Gegenwart von Calciumhydroxyd: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 393. Wenn man gesättigte wäßr.

Lösungen gleicher Mengen von Zinksalzen der d- und l-Milchsäure miteinander vermischt, so scheidet sich das schwerer lösliche Salz der inaktiven Milchsäure aus (SCHARDINGER, *M.* **11**, 558; PURDIE, WALKER, *Soc.* **61**, 764).

Über *Nachweis* und *Bestimmung* der d-Milchsäure s. Nachweis und Bestimmung der inaktiven Milchsäure, S. **275**, **276**.

Salze.

Die Salze der d-Milchsäure sind in Wasser löslicher als die der inaktiven Milchsäure (ENGELHARDT, *A.* **65**, 359). Sie sind sämtlich linksdrehend. Drehungsvermögen der d-milchsauren Salze in wäßr. und alkoholischer Lösung: PURDIE, WALKER, *Soc.* **67**, 628; HOPPE-SEYLER, ARAKI, *H.* **20**, 365.

$AgC_3H_5O_3 + {}^1/_2H_2O$. Flache Nadeln (KLIMENKO, Ж. **12**, 24); durchsichtige Prismen (PURDIE, WALKER, *Soc.* **67**, 627). — $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Verliert über Schwefelsäure $1^1/_2H_2O$ (PU., WA.). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$ (zum Wassergehalt vgl.: WISLICENUS, *A.* **167**, 315; PU., WA., *Soc.* **67**, 626). Löslich in 12,4 Tln. kaltem Wasser, in jedem Verhältnis in kochendem Wasser oder kochendem Alkohol (EN., *A.* **65**, 361). — $Sr(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° 3 H_2O (PU., WA., *Soc.* **67**, 626). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. (wasserhaltiges) Salz löst sich in 17,5 Tln. Wasser von 14—15° und in 964 Tln. siedendem Alkohol (von 98%) (WISLICENUS, *A.* **167**, 314). Das spezifische Drehungsvermögen nimmt bei steigender Verdünnung der wäßr. Lösung stark zu; $[\alpha]_D^{15}$: —6,0° (c = 5), —8,0° (c = 2,5), —11,1° (c = 1,25), —13,35° (c = 0,512) (stets wasserfreies Salz) (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **140**, 719). Über optisches Drehungsvermögen des Zinksalzes in wäßr. und alkoholischen Lösungen vgl. auch: PU., WA., *Soc.* **67**, 630; HOPPE-SEYLER, ARAKI, *H.* **20**, 371. Die wäßr. Lösung des Zinksalzes gibt mit Alkohol einen Niederschlag $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$; durch Umkrystallisieren aus Wasser geht dieses Salz wieder über in das Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ (KLIMENKO, Ж. **12**, 23). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4C_3H_5O_3 + 2H_2O$. Reindarstellung: PURDIE, WALKER, *Soc.* **67**, 617; WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1419. Prismen PU., WA., *Soc.* **61**, 764). — $Cd(C_3H_5O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen (PU., WA., *Soc.* **67**, 626).

Funktionelle Derivate der d-Milchsäure.

Linksdrehende α-Methoxy-propionsäure, Methyläther-d-milchsäure $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven α-Methoxy-propionsäure durch fraktionierte Krystallisation des Morphinsalzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 869). Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) durch Verseifen mittels 10%iger wäßr. Kalilauge (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 486). — Öl. Kp_{30}: 108—110°; D_4^{20}: 1,0908; $[\alpha]_D^{20}$: —75,47 (P., I.). Drehungsvermögen der Salze: P., I., *Soc.* **75**, 489. — $AgC_4H_7O_3$. Nadeln (P., L.).

Linksdrehende α-Äthoxy-propionsäure, Äthyläther-d-milchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester (s. u.) durch Verseifung mittels 10%iger wäßr. Kalilauge (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 487). — Sirup. Kp_{16-19}: 105° bis 106°. D_4^{20}: 1,0395. $[\alpha]_D^{20}$: — 66,36°. Molekulares Drehungsvermögen der Salze: P., I., *Soc.* **75**, 489.

Linksdrehender α-Oxy-propionsäure-methylester, Methylester der d-Milchsäure $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Digerieren von d-Milchsäure mit Methylalkohol und Stehenlassen über ungelöschtem Kalk (LE BEL, *Bl.* [3] **9**, 678). Aus dem Silbersalz der d-Milchsäure und Methyljodid (WALKER, *Soc.* **67**, 916; vgl. PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 296; P., IRVINE, *Soc.* **75**, 484). — *Darst.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d-Milchsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure (P., I., *Soc.* **75**, 484). — Kp_{19}: 58° (P., I.); Kp_{35}: 60° bis 61°; D^{20}: 1,0895; D^{70}: 1,0335 (WA., *C.* **1909** II, 2118). $[\alpha]_D^{20}$: —8,25° (P., I.). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WA., *C.* **1909** II, 2118.

Linksdrehender α-Methoxy-propionsäure-methylester, Methylester der Methyläther-d-milchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Milchsäure, Methyljodid und Silberoxyd (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 485). — Kp_{22}: 45°. D_4^{20}: 0,9967. $[\alpha]_D^{20}$: —95,53°; $[\alpha]_D^{15}$: —96,45°; $[\alpha]_D^{10}$: —97,66°.

Linksdrehender α-Äthoxy-propionsäure-methylester, Methylester der Äthyläther-d-milchsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden α-Äthoxy-propionsäure und Methyljodid (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 487). — Kp_{10}: 40—41°. D_4^{20}: 0,9610. $[\alpha]_D^{20}$: —81,6°.

Linksdrehender α-Oxy-propionsäure-äthylester, Äthylester der d-Milchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Silbersalzes der d-Milchsäure mit Äthyljodid oder durch Erhitzen von d-Milchsäure mit absolutem Alkohol in geschlossenem Rohr auf 170° (KLIMENKO, Ж. **12**, 25). Aus dem Zinkammoniumsalz der d-Milchsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **69**, 827). — Kp_{36}: 69—70°; D_4^{14}:

1,0415 (P., WI.); D^{20}: 1,0300; D^{70}: 0,9751 (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). $[\alpha]_D^{14}$: −10,33° (P., WI.; vgl. P., IRVINE, *Soc.* **75**, 485). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WA.

Linksdrehender α-Methoxy-propionsäure-äthylester, Äthylester der Methyläther-d-milchsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden α-Methoxy-propionsäure und Äthyljodid (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 486). — Kp_{12}: 46°. D_4^{20}: 0,9551. $[\alpha]_D^{20}$: −90,08°.

Linksdrehender α-Äthoxy-propionsäure-äthylester, Äthylester der Äthyläther-d-milchsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Milchsäure, Äthyljodid und Silberoxyd (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 486). — Kp_{16-19}: 58,5° bis 60°. D_4^{20}: 0,9355. $[\alpha]_D^{20}$: −79,69°.

Linksdrehender α-Acetoxy-propionsäure-äthylester, Äthylester der Acetyl-d-milchsäure $C_7H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Milchsäure und Acetylchlorid (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **69**, 828). — Kp_{15}: 76—78°. D_4^{14}: 1,0513. $[\alpha]_D^{14}$: −49,87°.

Linksdrehender α-Oxy-propionsäure-propylester, Propylester der d-Milchsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der d-Milchsäure und Propyljodid (WALKER, *Soc.* **67**, 918). Aus dem Zinkammoniumsalz der d-Milchsäure, Propylalkohol und Chlorwasserstoff (WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1419). — Flüssig. Kp_{150}: 122—123° (WALKER); Kp_{10-11}: 60—61° (WAS., G.). $[\alpha]_D^{19}$: −17,06° (WALKER; vgl. PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 296); $[\alpha]_D^{18}$: −12,1° (WAS., G.).

Linksdrehender α-Oxy-propionsäure-butylester, Butylester der d-Milchsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d-Milchsäure, Butylalkohol und HCl (WAS., GUYE, *C.* **1903** II, 1419). — Kp_{10-11}: 70,5—73°.

Linksdrehender α-Oxy-propionsäure-isobutylester, Isobutylester der d-Milchsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d-Milchsäure, Isobutylalkohol und HCl (WAS., G.). — Kp_{13}: 72—75°. $[\alpha]_D^{19}$: −15,4°.

Linksdrehender α-Acetoxy-propionsäure-isobutylester, Isobutylester der Acetyl-d-milchsäure $C_9H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isobutylester der d-Milchsäure und Acetylchlorid (WAS., G., *C.* **1903** II, 1419). — Kp_{12}: 90° bis 91°. $[\alpha]_D^{20}$: −48,5°.

Linksdrehender α-Propionyloxy-propionsäure-isobutylester, Isobutylester der Propionyl-d-milchsäure $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isobutylester der d-Milchsäure und Propionylchlorid (WAS., G., *C.* **1903** II, 1419). — Kp_{11}: 97,5—100°. $[\alpha]_D^{18,5}$: −47,4°.

Linksdrehender α-n-Butyryloxy-propionsäure-isobutylester, Isobutylester der n-Butyryl-d-milchsäure $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isobutylester der d-Milchsäure und Butyrylchlorid (WAS., G., *C.* **1903** II, 1419). — Kp_{12-13}: 110—112°. $[\alpha]_D^{19}$: −38,3°.

d-Milchsäureester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **d-Milchsäure-d-amylester** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die kalt gehaltene Lösung der d-Milchsäure in aktivem Amylalkohol (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 721). — Kp_{17}: 101—102° (korr.). D_4^{20}: 0,9667. $[\alpha]_D$: −3,93°.

d-Milchsäureester des inaktiven Methyläthylcarbincarbinols, d-Milchsäure-dl-amylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die kalt gehaltene Lösung der d-Milchsäure in inaktivem Amylalkohol (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 721). — Kp_{36}: 114—115°. D_4^{20}: 0,971°. $[\alpha]_D$: −6,38°.

Linksdrehender α-Oxy-propionsäure-heptylester, Heptylester der d-Milchsäure $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_7H_{15}$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d-Milchsäure, Heptylalkohol und HCl (WAS., G., *C.* **1903** II, 1419). — Kp_{10}: 115—116°. $[\alpha]_D^{20}$: −14,4°.

Linksdrehender α-Oxy-propionsäure-octylester, Octylester der d-Milchsäure $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_8H_{17}$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d-Milchsäure, Octylalkohol und HCl (WAS., G., *C.* **1903** II, 1419). — Kp_{11}: 126—128°. $[\alpha]_D^{55}$: −14,9°.

Über **aktive Thiomilchsäure** $C_3H_6O_2S = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$, deren sterische Beziehung zu den aktiven Milchsäuren experimentell nicht ermittelt ist, s. unter d, S. 295.

Über **inaktive, nicht spaltbare α.α'-Thio-dilactylsäure** $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ s. unter c, S. 292.

Über **aktive α.α'-Thio-dilactylsäuren** $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$, deren sterische Beziehungen zu den aktiven Milchsäuren nicht ermittelt sind, s. unter d, S. 295.

Über **aktive α.α'-Dithio-dilactylsäure** $C_6H_{10}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$, deren sterische Beziehung zu den aktiven Milchsäuren unermittelt ist, s. unter d, S. 295.

b) ***In freiem Zustande linksdrehende α-Oxy-propionsäure, l-α-Oxy-propionsäure, l-Milchsäure*** $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Vorschlag zur Bezeichnung der linksdrehenden Milchsäure als d-Milchsäure auf Grund der Rechtsdrehung ihrer Salze und Ester s. WALDEN, *B.* **32**, 2861.

Bildung.

Bei der Milchsäuregärung (s. S. **268**) von Kohlenhydraten oder mehrwertigen Alkoholen entsteht, meist neben inaktiver Milchsäure, eine der aktiven Milchsäuren im Überschuß (vgl. NENCKI, *C.* **1891** I, 884; KAYSER, *C.* **1895** I, 93; GÜNTHER, THIERFELDER, *C.* **1896** I, 268; LEICHMANN, *C.* **1896** I, 824; **1896** II, 255; KOZAI, *C.* **1899** II, 218; EPSTEIN, *C.* **1900** II, 492; MC KENZIE, *Soc.* **87**, 1375; SCHARDINGER, *Ch. Z.* **26** Rep., **54**; *C.* **1902** I. 731; HERZOG, HÖRTH, *H.* **60**, 149). So entsteht l-Milchsäure: bei der Gärung der alkalischen Lösungen von d-Glykose, Rohr- oder Milchzucker oder von Glycerin durch den Bacillus acidi laevolactici (SCH.) bei 36° (SCHARDINGER, *M.* **11**, 551); beim Säuern der Milch bei 37° durch Bacillus aerogenes aus Milch und Bacillus aerogenes Escherich (HEINEMANN, *C.* **1907** I, 1805); neben anderen Produkten bei der Vergärung von d-Glykose und von d-Mannit durch eine auf Birnen gefundene Mikrobe (TATE, *Soc.* **63**, 1263); aus d-Mannit oder d-Glykose durch Bacterium formicicum (OMELIANSKI, *C.* **1904** I, 685). — Auch bei der durch pathogene Mikroorganismen verursachten Milchsäuregärung entsteht oft l-Milchsäure: bei der Gärung von Zucker durch Vibrionen (KUPRIANOW, *C.* **1894** I, 280), namentlich von Cholerakranken (GOSIO, *C.* **1894** II, 701; **1895** I, 278); bei der Gärung der alkalischen Lösungen von Saccharose, Glykose, Lactose oder von Glycerin durch den Typhusbazillus (BLACHSTEIN, *J. Th.* **1892**, 600; HARDEN, *Soc.* **79**, 619); aus Glykose, Galaktose, Arabinose, Mannit und Glycerin durch Vergärung mit Pneumokokkus (Friedländer) (GRIMBERT, *Bl.* [3] **15**, 94). Bei der Vergärung von d-Glykose oder d-Fructose durch Bacterium coli communis entsteht Milchsäure, welche zu mehr als 75% aus l-Milchsäure besteht (HARDEN, *Soc.* **79**, 610; vgl. PÉRÉ, *C.* **1894** I, 411; **1898** I, 518). l-Milchsäure erhält man bei der Einw. von Cholerabazillen auf inaktives Natriumlactat in Gegenwart von Nährsalzen (ULPIANI, CONDELLI, *G.* **30** I, 376).

Das Zinkammoniumsalz der inaktiven Milchsäure zerfällt spontan in wäßr. Lösungen in die Zinkammoniumsalze der d- und l-Milchsäure; aus der Lösung kann man bei geeigneter Konzentration durch Impfen mit Zinkammonium-l-lactat das Salz der l-Säure zur Abscheidung bringen (PURDIE, *Soc.* **63**, 1144; P., WALKER, *Soc.* **67**, 617; WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1419). Man spaltet inaktive Milchsäure in d- und l-Milchsäure, indem man mit Strychnin (PURDIE, WALKER, *Soc.* **61**, 754), Chinin (JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 57, 204; J., GODCHOT, *C. r.* **142**, 515) oder Morphin (IRVINE, *Soc.* **89**, 935) die entsprechenden Lactate darstellt und sie auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit durch Krystallisation trennt. Der l-Menthylester der inaktiven Milchsäure läßt sich durch fraktionierte Hydrolyse teilweise zu d- und l-Milchsäure verseifen (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1009, 1016). Durch Reduktion des Brenztraubensäure-l-menthylesters oder -l-bornylesters mit Aluminiumamalgam und Verseifung der Produkte mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erhält man l-Milchsäure (MC KENZIE, *Soc.* **87**, 1374, 1381; MC KENZIE, WREN, *Soc.* **89**, 689, 692). — l-Milchsäure entsteht durch Erhitzen einer wäßr. Lösung von d-α-Chlor-propionsäure mit Silberoxyd PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **69**, 838). l-Milchsäure entsteht aus l-α-Brom-propionsäure und verdünnter Kalilauge sowie aus d-α-Brom-propionsäure und Silbercarbonat in Wasser (E. FISCHER, *B.* **40**, 493, 503), ferner durch Hydrolyse von aktivem Lactylglycin $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (dargestellt aus l-Brompropionylglycin und wäßr. Silbercarbonat) (E. F., *B.* **40**, 506).

Darstellung.

Das Morphinsalz scheidet sich aus, wenn man zu einer heißen wäßr. Lösung von inaktiver Milchsäure Morphin hinzufügt und die filtrierte Lösung erkalten läßt; man zerlegt das Salz in wäßr. Lösung mit Ammoniak, führt das Ammoniumsalz in das Calciumsalz über, zersetzt letzteres in wäßr. Lösung mittels Oxalsäure, dampft das Filtrat zu einem Sirup ein, extrahiert diesen mit einer Mischung von Alkohol und Äther, filtriert und verjagt das Lösungsmittel (IRVINE, *Soc.* **89**, 936). — Versuche zur Gewinnung von l-Milchsäure aus inaktiver Milchsäure durch Spaltung mittels Chinins: JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 56. Abscheidung einer von inaktiver Milchsäure möglichst freien l-Milchsäure aus ihrem Chininsalz: JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **142**, 515.

Physikalische Eigenschaften.

Prismatische Blättchen. F: etwa 26—27° (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **142**, 517). Äußerst hygroskopisch (JU., GO.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SCHARDINGER, *M.* **11**, 553). — Das spezifische Drehungsvermögen der l-Milchsäure in wäßr. Lösung nimmt mit der Verdünnung ab. Für eine kalt bereitete wäßr. Lösung von 1,2371 g einer nicht ganz reinen l-Milchsäure in 100 ccm Wasser wurde gefunden $[\alpha]_D$: —2,26° (JU., GO., *C. r.* **142**, 517). Einfluß von sauren Oxyden auf die spezifische Drehung der l-Milchsäure und ihres Kaliumsalzes: HENDERSON, PRENTICE, *Soc.* **81**, 658; **83**, 259.

Die wäßr. Lösung der l-Milchsäure löst Natriumwolframat und Natriummolybdat unter Bildung von Verbindungen des Typus $MeO_2(C_3H_4O_3Na)_2$; die entsprechenden Kaliumsalze entstehen beim Auflösen von Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd in der heißen wäßr. Lösung von l-milchsaurem Kalium. Die wäßr. Lösung der l-Milchsäure löst MoO_3 unter Bildung einer sehr lichtempfindlichen Verbindung $CH_3\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO\cdot O}>MoO_2$ (?) (HENDERSON, PRENTICE, *Soc.* **83**, 259; HENDERSON, *C.* **1906** II, 760).

Chemisches Verhalten.

Beim Erhitzen geht l-Milchsäure in ein Gemisch von rechtsdrehendem Lactid (l-Lactid) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CO}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3}$ (Syst. No. 2759) und inaktivem Lactid über; nach JUNGFLEISCH, GODCHOT (*C. r.* **142**, 637) erfolgt hierbei die Racemisierung schneller als bei der d-Milchsäure. In konz. wäßr. Lösung kondensiert sich l-Milchsäure leicht z. T. zu einem stark rechtsdrehenden Anhydrisierungsprodukt (JU., GO., *C. r.* **142**, 517). — Wenn man gesättigte wäßr. Lösungen gleicher Mengen von Zinksalzen der d- und l-Milchsäure miteinander vermischt, so scheidet sich das schwerer lösliche Zinksalz der inaktiven Milchsäure aus (SCHARDINGER, *M.* **11**, 558; PURDIE, WALKER, *Soc.* **61**, 764).

Über *Nachweis* und *Bestimmung* der l-Milchsäure s. Nachweis und Bestimmung der inaktiven Milchsäure, S. 275, 276.

Salze.

Die wäßr. Lösungen der Salze der l-Milchsäure sind rechtsdrehend. Drehungsvermögen der l-milchsauren Salze in wäßr. und alkoholischer Lösung: PURDIE, WALKER, *Soc.* **67**, 628; HOPPE-SEYLER, ARAKI, *H.* **20**, 365. — $LiC_3H_5O_3 + {}^1/_2H_2O$. Schuppen (PU., WA., *Soc.* **67**, 625). — $AgC_3H_5O_3 + {}^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SCHARDINGER, *M.* **11**, 554). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Warzen. Für eine Lösung, welche 11,3% des wasserhaltigen Salzes enthält, ist $[\alpha]_D^{20}$: +1,49° (SCHA., *M.* **11**, 557). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Ist in bezug auf Aussehen und Löslichkeit dem Zinksalz der d-Milchsäure sehr ähnlich (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **142**, 516). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 5,01, bei 15—16° 5,21 Tle. wasserhaltiges Salz (TATE, *Soc.* **63**, 1267). Für eine Lösung, welche 14,96% des wasserhaltigen Salzes enthält, ist $[\alpha]_D^{20}$: +5,4° (SCHA., *M.* **11**, 557). $[\alpha]_D^{15}$: +6,32° (p = 6,7510; wasserhaltiges Zinksalz) (PU., WA., *Soc.* **61**, 762). $[\alpha]_D$: +6,81° (c = 7,484; wasserhaltiges Zinksalz) (PURDIE, *Soc.* **63**, 1154). Das spezifische Drehungsvermögen der wäßr. Lösung nimmt mit steigender Verdünnung stark zu; für die Lösung von 5 g, 2,5 g, 1,25 g, 0,512 g wasserfreiem Salz in 100 ccm Wasser ist $[\alpha]_D^{15}$: +5,66°, +8,00°, +10,00°, +12,5° (JU., GO., *C. r.* **142**, 516). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4C_3H_5O_3 + 2H_2O$. Reindarstellung: PU., WA., *Soc.* **67**, 620. Kurze Prismen (PU., WA., *Soc.* **61**, 760). Löslich in 3—4 Tln. kaltem Wasser (PU., WA., *Soc.* **67**, 621). Für c = 8,002 (wasserhaltiges Salz) ist $[\alpha]_D^{5}$: —5,44° und $[\alpha]_D^{15}$: —5,84° (PU., WA., *Soc.* **67**, 621). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser (PU., WA., *Soc.* **61**, 761).

Funktionelle Derivate der l-Milchsäure.

Rechtsdrehende α-Äthoxy-propionsäure, Äthyläther-l-milchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven α-Äthoxy-propionsäure durch fraktionierte Krystallisation des Cinchonidin- oder Morphin-Salzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 863). — $[\alpha]_D^{15}$: +56,96° (c = 29,374). — $AgC_5H_9O_3$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Rechtsdrehende α-Propyloxy-propionsäure, Propyläther-l-milchsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Säure durch Krystallisation des Morphinsalzes (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 872). — $[\alpha]_D^{15}$: +55,63° (c = 11,450).

Rechtsdrehender α-Oxy-propionsäure-äthylester, Äthylester der l-Milchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der l-Milchsäure und Äthyljodid (WALKER, *Soc.* **67**, 917). — Flüssig. Kp_{22-25}: 64—67° (?). $[\alpha]_D^{19}$: +14,52° (vgl. hierzu PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 296).

Rechtsdrehender α-Oxy-propionsäure-propylester, Propylester der l-Milchsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der l-Milchsäure, Propylalkohol und Chlorwasserstoff (WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1419). — Kp_{11-12}: 61—63°. $[\alpha]_D^{16}$: +12°.

Rechtsdrehender α-Oxy-propionsäure-butylester, Butylester der l-Milchsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der l-Milchsäure, Butylalkohol und HCl (W., G., *C.* **1903** II, 1419). — $[\alpha]_D^{17}$: +11,7°.

Über **aktive Thiomilchsäure** $C_3H_6O_2S = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$, deren sterische Beziehung zu den aktiven Milchsäuren experimentell nicht ermittelt ist, s. unter d, S. **295**.

Über **inaktive, nicht spaltbare α.α′-Thio-dilactylsäure** $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ s. unter c, S. **292**.

Über **aktive α.α′-Thio-dilactylsäuren** $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$, deren sterische Beziehungen zu den aktiven Milchsäuren nicht ermittelt sind, s. unter d, S. **295**.

Über **aktive α.α′-Dithio-dilactylsäure** $C_6H_{10}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$, deren sterische Beziehung zu den aktiven Milchsäuren nicht ermittelt ist, s. unter d, S. **295**.

c) ***Inaktive α-Oxy-propionsäure, dl-Milchsäure, gewöhnliche Milchsäure,*** meist ***Gärungsmilchsäure*** oder ***Milchsäure*** schlechthin genannt. $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

Vorkommen.

Im Opium (SMITH, *J.* **1865**, 633; BUCHANAN, *B.* **3**, 182). Im Tausendgüldenkraut (HABERMANN, *Ch. Z.* **30**, 40). Im Fußmuskel von Sycotypus canaliculatus (MENDEL, BRADLEY, *C.* **1907** I, 413).

Siehe ferner unten den Abschnitt „Biochemische Bildungen".

Bildungen.

Biochemische Bildungen. Die wichtigste Bildung der Milchsäure besteht in der Milchsäuregärung. Diese Gärung erleiden Kohlenhydrate (Lactose, Saccharose, Maltose, Glykose, Fructose usw.) und einige mehrwertige Alkohole (Glycerin, Mannit) in Gegenwart geeigneter Nährstoffe durch bestimmte Spaltpilze, z. B. Bacterium lactis acidi (LEICHMANN), Bacillus Delbrücki usw. Über die „Milchsäuregärung" und ihre Erreger vgl.: FRÉMY, *A.* **31**, 188; BOUTRON, FRÉMY, *A. ch.* [3] **2**, 257; *A.* **39**, 181; PASTEUR, *C. r.* **45**, **913**; **48**, 337; BERTHELOT, *A. ch.* [3] **50**, 323; RICHET, *C. r.* **88**, 750; HUEPPE, *C.* **1884**, 315; LINDNER, *C.* **1887**, 1507; **1888**, 1126; GROTENFELT, *C.* **1889** I, 594; A. MAYER, *C.* **1891** II, 352; WEIGMANN, *C.* **1894** II, 163; **1900** I, 211, 212; LEICHMANN, *C.* **1894** II, 703; **1896** I, 823; **1899** II, 134, 217, 264; KAYSER, *C.* **1895** I, 92; BLUMENTHAL, *C.* **1896** II, 979; EMMERLING, *B.* **30**, 1870; **33**, 2478; WOOD, WILCOX, *C.* **1897** II, 370; JENSEN, *C.* **1898** I, 900; SCHIERBECK, *Ch. Z.* **24**, Repertorium 322; WEISS, *C.* **1899** II, 134; HENNEBERG, *C.* **1901** II, 650; *Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtsch.* **32**, 887; KRUSE, *Ch. Z.* **27**, Repertorium 288; SCHWEITZER, *C.* **1903** I, 455, 596; OMELIANSKI, *C.* **1904** I, 685; LAKA, *C.* **1906** I, 249; WEHMER, *C.* **1906** II, 1657; RUBNER, *C.* **1906** II, 450; L. MÜLLER, *C.* **1907** I, 835; KÖSTLER, *C.* **1907** II, 932; **1908** I, 147; MIŠKOWSKÝ, *C.* **1908** I, 665; BEIJERINCK, *C.* **1908** II, 721; LÖBNIS, *C.* **1909** I, 1179; vgl. ferner: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], Bd. I u. Bd. II; CZAPEK, Biochemie der Pflanzen [Jena **1905**], Bd. I, S. 263—270, Bd. II, S. 960; MEISENHEIMER in AD. MAYERS Lehrbuch der Agrikulturchemie, 6. Aufl. [Heidelberg **1906**], Bd. III (Die Gärungschemie), S. 209—216; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. I, S. 1060—1062. Außer den spezifischen Milchsäurebakterien erzeugen auch andere Spaltpilze, z. B. pathogene Arten usw. wechselnde Mengen Milchsäure (vgl. z. B.: VIGNAL, *C. r.* **105**, 31; KUNZ, *M.* **9**, 363; KERRY, FRÄNKEL, *M.* **11**, 270; **12**, 352; SIEBER, SCHUMOWA, *C.* **1896** II, 1126; KUPRIANOW, *C.* **1894** I, 280; PÉRÉ, *C.* **1898** I, 518; SCHATTENFROH, *C.* **1903** II, 843).

Das Temperaturoptimum für Milchsäurebakterien liegt zwischen 35—45° (vgl. RICHET, *C. r.* **88**, 751; HUEPPE, *C.* **1884**, 315; HAYDUCK, *C.* **1887**, 1166; A. MAYER, *C.* **1891** II, 352; KAYSER, *C.* **1895** I, 92; LEICHMANN, *C.* **1896** I, 823; MAC DONNELL, *C.* **1900** I, 731; HENNEBERG, *Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtsch.* **32**, 890, 893, 896; WEHMER, *Ch. Z.* **30**, 1033; BUCHNER, MEISENHEIMER, *A.* **349**, 134). Die Milchsäurebakterien sind gegen freie Milchsäure sehr empfindlich, schon 1% der freien Säure hemmt ihre Lebenstätigkeit (BERTRAND, WEISWEILLER, *A.* **351**, 486; vgl. auch HAYDUCK, *C.* **1887**, 1042; TIMPE,

C. **1895** II, 87, 828); man neutralisiert daher die entstehende Säure mit Calciumcarbonat (PASTEUR, *C. r.* **45**, 915; A. MAYER, *C.* **1891** II, 352; KASSNER, *C.* **1897** II, 20) oder Zinkoxyd (LAUTEMANN, *A.* **113**, 242; GADAMER, *C.* **1897** II, 937; vgl. dagegen KASSNER, *C.* **1897** II, 20). Weniger empfindlich ist das bulgarische Yoghurt-Ferment, welches 2,5—3% freie Milchsäure verträgt (BERTRAND, WEISWEILLER, *A.* **351**, 486; METSCHNIKOW, *C.* **1907** I, 1211; SEWERIN, *C.* **1909** I, 37; BERTRAND, DUCHAČEK, *C. r.* **148**, 1338). Ein Zusatz von geringen Mengen Mineralsäure hemmt die Wirkung der Milchsäurebakterien (RICHET, *C. r.* **86**, 550; HAYDUCK, *C.* **1887**, 1042; COHN, *H.* **14**, 92; EFFRONT, *Bl.* [3] **4**, 338; HIRSCHFELD, *C.* **1890** II, 627). Über den Einfluß von Metallsalzen vgl.: RICHET, *C. r.* **114**, 1494; *Bio. Z.* **11**, 273; ARTHUS, HUBER, *C. r.* **115**, 840; RICHET, CHASSEVANT, *C. r.* **117**, 673. Über die hemmende Wirkung des Hopfens vgl.: HAYDUCK, *C.* **1888**, 120; **1889** I, 21.

Die Milchsäuregärung ist ein enzymatischer Prozeß, dessen Erreger, die „Milchsäurebakterienzymase", auch ohne Lebenstätigkeit der Mikroorganismen die Milchsäuregärung bewirken kann (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **36**, 635; *A.* **349**, 129; HERZOG, *H.* **37**, 381; **49**, 482). Über die Bildung von Milchsäure durch Enzyme aus tierischen Organen vgl. STOKLASA, CZERNY, *B.* **36**, 4068; COHNHEIM, *H.* **39**, 348; STOKLASA, *B.* **38**, 664. Betrachtung der Milchsäuregärung vom Standpunkt der Katalyse: SCHADE, *C.* **1908** I, 751. Vorstellungen über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von Milchsäure aus Glykose bei der Gärung: BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **37**, 422; ERLENMEYER jun., *J. pr.* [2] **71**, 384.

Bei der Milchsäuregärung entsteht neben inaktiver Milchsäure öfters eine der aktiven Milchsäuren, in selteneren Fällen fast ausschließlich eine der aktiven Säuren; die sterische Konfiguration der gebildeten Milchsäure hängt nicht von der Konfiguration des Substrates, sondern nur von der Natur des Fermentes und von der Reaktionsbeschleunigung ab, welche das bei der Gärung sich bildende, höchstwahrscheinlich racemische oder inaktive Zwischenprodukt durch die Einw. des Ferments und anderer Faktoren erleidet (HERZOG, HÖRTH, *H.* **60**, 131; vgl. auch: NENCKI, *C.* **1891** I, 884; TATE, *Soc.* **63**, 1279, 1283; PÉRÉ, *C* **1894** I, 411; **1898** I, 518; KAYSER, *C.* **1895** I, 93; GÜNTHER, THIERFELDER, *C.* **1895** I, 295; **1900** II, 730; LEICHMANN, *C.* **1896** I, 824; **1896** II, 257; SIEBER, SCHUMOWA, *C.* **1896** II, 1126; POTTEVIN, *Ch. Z.* **22** Rep., 39; KOZAI, *C.* **1899** II, 218; LEICHMANN, v. BAZAREWSKI, *C.* **1900** II, 56; EPSTEIN, *C.* **1900** II, 492; HARDEN, *Soc.* **79**, 617; OMELIANSKI, *C.* **1904** I, 685; THIELE, *C.* **1905** I, 111; MC KENZIE, *Soc.* **87**, 1375; HEINEMANN, *C.* **1907** I, 1805; BERTRAND, WEISWEILLER, *A.* **351**, 500; vgl. ferner die Artikel d-Milchsäure, S. **262**, und l-Milchsäure, S. **266**). Bei der Einw. des Yoghurtfermentes auf Glykose, Mannose, Galaktose, Lävulose und Lactose in künstlicher Nährlösung bilden sich große Mengen gleicher Teile von d- und l-Milchsäure, während bei der Einw. des Fermentes auf Milch etwas mehr d- als l-Milchsäure entsteht (BERTRAND, DUCHAČEK, *C. r.* **148**, 1338; *Bio. Z.* **20**, 112). Zur optischen Aktivität käuflicher Gärungsmilchsäure vgl.: GADAMER, *C.* **1897** II, 937; MC KENZIE, *Soc.* **87**, 1375.

Als Nebenprodukte der Milchsäuregärung treten Wasserstoff, Kohlendioxyd, Alkohol, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Methyl-acetyl-carbinol, Butandiol-(2.3) auf (vgl. z. B.: JAKSCH, *B.* **19**, Ref. 783; A. MAYER, *C.* **1891** II, 352; KAYSER, *C.* **1895** I, 92; WEIGMANN, *C.* **1895** I, 391; BARTEL, *C.* **1900** II, 492; HARDEN, WALPOLE, *C.* **1906** I, 1560; BERTRAND, DUCHAČEK, *C. r.* **148**, 1338). Bei allzulange dauernder Gärung tritt durch weitere Zersetzung der entstandenen milchsauren Salze die Buttersäurebildung ein (PASTEUR, *C. r.* **52**, 344; BERTHELOT, *A. ch.* [3] **50**, 336; vgl. auch BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1413).

Man benutzt die Empfindlichkeit der Spaltpilze gegen freie Milchsäure in den Spiritusbrennereien und Brauereien, indem man in Kunsthefemaischen absichtlich für kurze Zeit die Milchsäuregärung einleitet, um in der gebildeten Milchsäure ein Gift für die Spaltpilze zu erzeugen; bei der darauf eingeleiteten alkoholischen Gärung können sich die gegen geringe Mengen freie Säure unempfindlichen Hefepilze ungestört entwickeln (LINDNER, *C.* **1887**, 1507; **1888**, 1120; DELBRÜCK, *C.* **1892** I, 636; LAFAR, *C.* **1896** II, 140; LEICHMANN, *C.* **1896** II, 254; EFFRONT, *C.* **1896** II, 899; NEUMANN, *C.* **1900** II, 1126; HENNEBERG, *C.* **1901** II, 650; **1904** I, 1022, 1578; **1905** II, 780; vgl. auch MIŠKOVSKÝ, *C.* **1907** I, 836; **1908** I, 665). Die Milchsäuregärung spielt in manchen praktisch wichtigen Betrieben eine große Rolle, so bei der Säuerung des Rahms für Butterbereitung (STORCH, *C.* **1890** II, 69; WEIGMANN, *C.* **1890** II, 356; **1891** I, 36, 703), bei der Reifung des Käses (vgl.: v. FREUDENREICH, *C.* **1890** II, 565; **1897** II, 137, 622; **1898** I, 1033, 1034; **1899** I, 1252; **1900** II, 1159; **1902** I, 886, 1280; WEIGMANN, *C.* **1890** II, 759; **1898** II, 729, 897, 1274; **1899** II, 724; ADAMETZ, *C.* **1895** II, 607; *C.* **1901** I, 193; BABCOCK, RUSSEL, *C.* **1898** I, 268; v. FREUDENREICH, JENSEN, *C.* **1900** I, 55, 213, 307, 731; LEICHMANN, v. BAZAREWSKI, *C.* **1900** I, 1137; **1900** II, 56; EPSTEIN, *C.* **1900** II, 491; JENSEN, *C.* **1900** II, 1029; **1906** II, 1349; CHODAT, HOFMAN-BANG, *C.* **1901** I, 586; WINKLER, *C.* **1904** II, 531; v. FREUDENREICH, THÖNI, *C.* **1905** I, 754; WOLFF, *C.* **1909** I, 394; TROILI-PETERSSON, *C.* **1909** II, 1269), bei der Sauerkraut-Gärung (REICHARDT, *C.* **1891** I, 842; CONRAD, *C.* **1897** I, 1098; WEHMER, *C.* **1905** II, 846), bei der Säuerung des Brotteiges (PETERS, *C.* **1889** II, 847; HOLLIGER, *C.* **1902** II,

1335), des Rübensaftes (EPSTEIN, *C.* **1899** II, 1128) und der Rübenschnitzel (WEISS, *C.* **1899** II, 134), bei der Bereitung von sauren Getränken, wie Kefir (FREUDENREICH, *C.* **1897** I, 872), Mazun (EMMERLING, *C.* **1898** II, 441) usw., bei der Säuerung des Ricinussamens für enzymatische Fettspaltung (HOYER, *H.* **50**, 422).

Milchsäure ist ein normaler Bestandteil des Weines; sie entsteht darin wahrscheinlich infolge einer bakteriellen Zersetzung der Äpfelsäure (MÜLLER, *Bl.* [3] **15**, 1205, 1210; KUNZ, *C.* **1901** II, 602; SEIFERT, *C.* **1901** II, 1133; **1903** II, 257; **1907** II, 346; PARTHEIL, *C.* **1903** I, 98; SOSTEGNI, TRANDI, *C.* **1903** II, 469; MÖSLINGER, *C.* **1903** II, 1386; SALOMONE, *C.* **1907** II, 1649; ROSENSTIEHL, *C. r.* **147**, 150; vgl. auch BÉCHAMP, *C. r.* **54**, 1151; MACH, PORTELE, *L. V. St.* **37**, 305; KRAMER, *L. V. St.* **37**, 325; LABORDE, *C. r.* **126**, 1223; BORDAS, JOULIN, RACZKOWSKI, *C. r.* **126**, 1444; KAYSER, MANCEAU, *C. r.* **142**, 726; **143**, 247).

Milchsäure entsteht auch im Magensaft, besonders bei pathogenen Prozessen, in größeren Mengen beim Magenkarzinom (BOAS, *C.* **1894** I, 338; **1894** II, 334; **1895** I, 347; STRAUSS, *C.* **1895** I, 165; KAUFMANN, *C.* **1895** I, 1007; DE JONG, *C.* **1896** II, 807; VOURNASOS, *Z. Ang.* **15**, 172; SICK, *C.* **1906** I, 1797).

Milchsäure bildet sich auch bei der schleimigen Gärung der Milch oder anderer kohlenhydrathaltiger Lösungen (v. LAER, *C.* **1892** II, 815; LEICHMANN, *L. V. St.* **43**, 394). Milchsäure bildet sich in geringen Mengen als Nebenprodukt bei der zellfreien alkoholischen Gärung der Glykose (MEISENHEIMER, *H.* **37**, 526; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **37**, 419; **38**, 620); die Annahme, daß sie als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung der Zuckerarten auftritt, ist unwahrscheinlich, da Milchsäure nicht durch lebende Hefe vergärbar ist (vgl. BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **37**, 420; **38**, 620; **39**, 3201; *C.* **1909** II, 730; SLATOR, *Soc.* **89**, 141; *B.* **40**, 123; *Soc.* **93**, 231; LÖB, *Z. El. Ch.* **13**, 511; *Bio. Z.* **12**, 78). Milchsäure tritt auch stets als Nebenprodukt der Buttersäuregärung auf (FITZ, *B.* **15**, 874; SCHATTENFROH, GRASSBERGER, *C.* **1899** II, 1060; **1900** I, 777; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1411, 1413). Bei der Vergärung von Mannit oder Glykose durch Azotobakter (STOKLASA, *C.* **1906** I, 1036).

Milchsäure entsteht bei anaerober Atmung von Pflanzen (STOKLASA, *C.* **1905** I, 265; **1906** II, 1656; STOKLASA, ERNEST, CHOCENSKÝ, *H.* **50**, 303; **51**, 156); über Bildung von Milchsäure bei der „anaeroben Atmung" von Eiern vgl. ŠTĚPÁNEK, *C.* **1904** II, 548. Bei der Autolyse der Leber (MAGNUS-LEVY, *B. Ph. P.* **2**, 272). Aus Inosit (Syst. No. 604) durch Abbau im Organismus des Kaninchens (P. MAYER, *C.* **1908** I, 2194). Aus racemischem Alanin im Tierkörper unter Desamidierung (NEUBERG, LANGSTEIN, *C.* **1903** II, 1453).

Chemische Bildungen. Milchsäure entsteht durch Erhitzen von Acetaldehydhydrochlorid $CH_3\cdot CHCl\cdot OH$ mit Cyankalium in geschlossenem Rohr bei 100° und Zerlegen des gebildeten Acetaldehydcyanhydrins $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CN$ mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge oder beim Stehenlassen eines Gemenges von Acetaldehyd, Blausäure und Salzsäure in der Kälte (WISLICENUS, *A.* **128**, 13, 22), oder auch bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Acetaldehydcyanhydrin bei 0° (SIMPSON, GAUTIER, *C. r.* **65**, 416; *Z.* **1867**, 661). — Entsteht neben Hydracrylsäure bei 200-stündigem Erhitzen von Propylalkohol mit FEHLINGscher Lösung auf 240° (GAUD, *Bl.* [3] **13**, 159; *C. r.* **119**, 905). Bei der Oxydation von Propylenglykol in wäßr. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz bei allmählichem Luftzutritt (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 443; *A.* **105**, 206; **107**, 192). Neben anderen Substanzen beim Schmelzen von Glycerin mit Ätzkali (HERTER, *B.* **11**, 1167) oder beim Erhitzen von Glycerin mit 1 Mol.-Gew. Ätznatron auf 270—280° (NEF, *A.* **335**, 291), oder beim Erhitzen von Mononatriumglycerin für sich auf 250—280° (NEF, *A.* **335**, 285). Bei der Oxydation von Acetol $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ mit Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung (DENIS, *Am.* **38**, 580; vgl. NEF, *A.* **335**, 276; KLING, *C. r.* **139**, 740), mit Kupfersulfat und Natronlauge (bezw. Kupferhydroxyd in neutraler oder alkalischer Lösung) (NEF, *A.* **335**, 269; KLING, *C. r.* **139**, 740; vgl. auch BREUER, ZINCKE, *B.* **13**, 638), mit Kupfersulfat oder -acetat in wäßr. Lösung (NEF, *A.* **335**, 271), oder mit Ferrihydroxyd in neutraler oder alkalischer Lösung (KLING). Beim Erhitzen von $\alpha.\alpha$-Dichloraceton mit 20 Vol. Wasser auf 200° (LINNEMANN, v. ZOTTA, *A.* **159**, 247). Aus Methylglyoxal durch Erhitzen mit Wasser auf 100° oder durch Stehenlassen mit kalter Kalilauge (DENIS, *Am.* **38**, 584).

Milchsäure bildet sich, oft in reichlicher Menge, bei der Einw. von Alkalien auf Kohlenhydrate, wobei als Zwischenprodukt wahrscheinlich Methylglyoxal $CH_3\cdot CO\cdot CHO$ auftritt (vgl.: PINKUS, *B.* **31**, 32; NEF, *A.* **335**, 255, 279; **357**, 215; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **38**, 621; WINDAUS, KNOOP, *B.* **38**, 1167; BUCHNER, MEISENHEIMER, SCHADE, *B.* **39**, 4224; WOHL, *Z. Ang.* **20**, 1173; DENIS, *Am.* **38**, 584). So entsteht Milchsäure bei der Behandlung von Glycerinaldehyd mit $1^1/_2$ Tln. $15^0/_0$iger Natronlauge bei 40—50° in geschlossenem Rohr (NEF, *A.* **335**, 323; **357**, 215); durch Erwärmen von l-Arabinose oder l-Xylose mit Natronlauge (ARAKI, *H.* **19**, 463) oder Kalilauge (KATSUYAMA, *B.* **35**, 669); beim Erwärmen von

d-Glykose mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, *B.* **4**, 346; NEF, *A.* **335**, 323; **357**, 215, 300), mit Kalilauge (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **24**, 499; KILIANI, *B.* **15**, 136), oder bei längerem Stehenlassen mit verdünnten Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln wie im Licht (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **38**, 623; MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1009; vgl. DUCLAUX, *C.* **1894** I, 169); beim Erwärmen von d-Fructose mit Natronlauge oder Baryt (SOROKIN, Ж. **17**, 368; ARAKI, *H.* **19**, 462; NEF, *A.* **335**, 323; **357**, 215, 300) oder bei längerem Stehen mit verdünnter Natronlauge in der Kälte (MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1009); beim Erwärmen von d-Galaktose oder d-Mannose mit Natronlauge (ARAKI, *H.* **19**, 460, 463). Bei der Zersetzung von d-Glykose und von d-Fructose mit verdünnter Natronlauge in der Kälte entstehen 50—60% Milchsäure, aus d-Galaktose nicht ganz 20% (MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1009). Beim Erhitzen von Invertzucker mit Natronlauge auf 60—70° (KILIANI, *B.* **15**, 699) oder bei der Einw. von Kalkhydrat auf Invertzucker schon in der Kälte (KILIANI, *B.* **15**, 701). Beim Erhitzen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ (Syst. No. 2548) mit Kali auf 205—220° (HERRMANN, TOLLENS, *B.* **18**, 1335). Beim Erhitzen von Saccharose mit Barythydrat auf 150—160° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **25**, 289; *B.* **9**, 448). Beim Erhitzen von Saccharose mit Kalk (BEYTHIEN, PARCUS, TOLLENS, *A.* **255**, 224). Beim Erwärmen von Lactose mit Kalilauge auf 40° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **24**, 503).

Milchsäure entsteht bei 55-stündigem Erhitzen von propionsaurem Kupfer mit Wasser auf 190° (GAUD, *Bl.* [3] **13**, 159). — Beim Kochen von dl-α-Chlor-propionsäure mit Wasser und Silberoxyd, Bariumhydroxyd oder anderen starken Basen (ULRICH, *A.* **109**, 269; WICHELHAUS, *A.* **143**, 4), oder von dl-α-Brom-propionsäure mit Wasser (FITTIG, THOMSON, *A.* **200**, 80; vgl. LOSSEN, KOWSKI, *A.* **342**, 125), mit Wasser und Zinkoxyd (KEKULÉ, *A.* **130**, 18; E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4891), mit Natronlauge oder mit Barytwasser (LOSSEN, KOWSKI), mit Wasser und Silberoxyd (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* **120**, 286; BUFF, *A.* **140**, 159; BECKURTS, OTTO, *B.* **18**, 223), mit Wasser und Calciumcarbonat (E. F., Z., *B.* **42**, 4891); die Einw. von Wasser und Alkalien auf α-Brom-propionsäure erfolgt nach längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur (LOSSEN, KOWSKI). Quantitativer Verlauf der Bildung von Milchsäure mit α-Brom-propionsäure: LOSSEN, KOWSKI. — Milchsäure entsteht neben Ameisensäure und Oxalsäure beim Kochen von inaktiver Glycerinsäure mit konz. Kalilauge (DEBUS, *A.* **109**, 229) oder beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumhydroxyd auf 150—220° (NEF, *A.* **335**, 296). Bei der Reduktion von Brenztraubensäure mit Natriumamalgam, Jodwasserstoff (WISLICENUS, *A.* **126**, 227, 235) oder mit Zink (DEBUS, *A.* **127**, 333). Durch elektrolytische Reduktion von Brenztraubensäure in schwefelsaurer Lösung (TAFEL, FRIEDRICHS, *B.* **37**, 3187; vgl. auch ROCKWELL, *Am. Soc.* **24**, 731). Beim Stehenlassen von Brenztraubensäure mit konz. Blausäure und wenig Salzsäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (BÖTTINGER, *A.* **188**, 327). — Aus inaktivem Alanin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* **75**, 42). — Beim Erhitzen von Isoäpfelsäure $CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ auf 160° (SCHMÖGER, *J. pr.* [2] **14**, 83; **19**, 168). — Durch Oxydation der beiden stereoisomeren Hexin-(3)-diole-(2.5) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ mittels 1%iger Kaliumpermanganatlösung (DUPONT, *C. r.* **149**, 1383).

Vermischt man die gesättigten Lösungen äquimolekularer Mengen des d- und l-milchsauren Zinks, so scheidet sich das schwerer lösliche Salz der inaktiven Milchsäure aus (SCHARDINGER, *M.* **11**, 558; PURDIE, WALKER, *Soc.* **61**, 764).

Darstellung.

Die technische Darstellung der Milchsäure beruht auf der Milchsäuregärung der Zuckerarten. Man geht von der Kartoffelstärke oder Reisstärke aus, die man durch Dämpfen verkleistert und dann mit Diastase verzuckert (s. Darstellung von Alkohol aus Kartoffeln, Bd. I, S. 294); man läßt die filtrierte Zuckerlösung, welche schon genügend Nährstoffe aus der Stärke enthält, in die Gärbottiche laufen, setzt Schlemmkreide (50% vom Zuckergehalt) hinzu (man kann auch, statt von vornherein Calciumcarbonat zuzusetzen, die während der Gärung sich bildende Milchsäure in Intervallen mit Ätzkalk bis zu schwach saurer Reaktion abstumpfen), sterilisiert das ganze Gärungsgemisch durch Erhitzen bis zum Kochen und gibt nach der Abkühlung auf 45° die Impfflüssigkeit, welche Reinkulturen bestimmter Bakterien, z. B. Bacterium acidi lactici (Hüppe), enthält, hinzu; wenn nach 10 Tagen kein Zucker mehr vorhanden ist, kocht man die durch das ausgeschiedene Calciumlactat zum dicken Brei gewordene Masse mit direktem Dampf unter Zusatz von etwas gelöschtem Kalk, bis das Calciumlactat in Lösung gegangen, reinigt durch Zusatz von überschüssigem Tannin, filtriert, löst das beim Erkalten auskrystallisierte Calciumlactat in dem gleichen Gewicht Wasser, zersetzt mit der genauen Menge Schwefelsäure und engt die mit Knochenkohle gereinigte und filtrierte Lösung ein, bis sie ca. 50% an Milchsäure enthält (SCHÄFER, *Chem. Ztschr.* **6**, 177; vgl. auch: BENSCH, *A.* **61**, 174; LAUTEMANN, *A.* **113**, 242; HARZ, *J.* **1871**, 561; JACQUEMIN, *Bl.* [3] **5**, 295; LARRIEU, *Ch. Z.* **15**, 376; CLAFLIN, *C.* **1897** II, 338).

Darstellung der Milchsäure aus stärkehaltigen Stoffen durch Schimmelpilze, die auf Rumex acetosella vorkommen: BOULLANGER, D. R. P. 118083; *C.* **1901** I, 650. Gewinnung aus Abwässern der Konserven- und Sauerkraut-Fabriken: BECKERS, D. R. P. 104281, 113383; *C.* **1899** II, 926; **1900** II, 702; vgl. SCHÄFER, *Chem. Ztschr.* **6**, 177.

Die technische Milchsäure ist eine gelbe bis schwarzbraune Flüssigkeit. Man kann die Reinigung mit Hilfe des gut krystallisierenden Zinksalzes vornehmen, indem man das technische Calciumlactat mit Zinkcarbonat umsetzt, die Zinklactat-Lösung eindampft, krystallisieren läßt, das umkrystallisierte Zinklactat durch Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Zinksulfid abfiltriert und im Vakuum eindampft; oder man behandelt die technische Milchsäure mit schwach überhitztem Wasserdampf, worauf bei 140° eine 9—10%ige Säure übergeht, welche im Vakuum konzentriert wird — hierbei gehen jedoch infolge Zersetzung oft 20—30% der Säure verloren (SCHÄFER, *Chem. Ztschr.* **6**, 189). Man empfiehlt daher die Reinigung der technischen Milchsäure durch Extrahieren mit Äther (SCHÄFER) oder mit Amylalkohol (WAITE, D. R. P. 140319; *C.* **1903** I, 1106), durch Überführung in das Anilinsalz und Einw. eines kräftigen Dampfstromes auf das umkrystallisierte Salz (BLUMENTHAL, CHAIN, D. R. P. 169992; *C.* **1906** I, 1718) oder durch Darstellung des Äthylesters (Chem. Fabrik Güstrow, D. R. P. 171835; *C.* **1906** II, 470).

Reine wasserfreie Milchsäure erhält man durch Fraktionieren der käuflichen Milchsäure (D: 1,21 oder besser D: 1,16) unter 0,5 bis 1 mm Druck (KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2589).

Physikalische Eigenschaften (auch Allgemeines über Salzbildung).

Die reine Milchsäure krystallisiert (KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2590). Sie ist äußerst hygroskopisch und zerfließlich (K., D.). F: 18° (K., D.). Kp_{14-15}: 122°; Kp_{12}: 119°; $Kp_{0,5-1}$: 82—85° (K., D.). Ist mit Wasserdampf etwas flüchtig, mit überhitztem Wasserdampf leicht flüchtig (vgl.: MÜLLER, *Bl.* [3] **15**, 1208; PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 421; UTZ, *Ch. Z.* **29**, 363, 1174; MC LAUCHLAN, *C.* **1907** II, 427. — Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Äther (GAY LUSSAC, PELOUZE, *A.* **7**, 43). Viscosität der Mischungen mit Wasser: DUNSTAN, *Soc.* **87**, 14; *Ph. Ch.* **51**, 735. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. — n_α^{20}: 1,43915; n_β^{20}: 1,44686; n_γ^{20}: 1,45135 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 558). Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 42. — Thermochemische Daten für Milchsäure und ihre Salze: TANATAR, *Ph. Ch.* **27**, 172; BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* **129**, 920—924. — Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Elektrische Absorption: DRUDE. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 330.

Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,38 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 191), $3,1 \times 10^{-4}$ (GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 364). Elektrisches Leitungsvermögen des Natrium- und Kaliumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 100, 103. Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, *C.* **1897** II, 936. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 160. Einfluß der Molybdänsäure auf die Leitfähigkeit der Milchsäure: RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 400. Eine siedende wäßr. Lösung von Milchsäure löst Chromhydroxyd auf unter Bildung einer bläulich-grünen Lösung, die vermutlich eine Chrommilchsäure enthält (WERNER, *Soc.* **85**, 1447).

Spaltung in die optisch aktiven Komponenten.

Die inaktive Milchsäure besteht aus d- und l-Milchsäure. Man spaltet inaktive Milchsäure in d- und l-Milchsäure, indem man mit Strychnin (PURDIE, WALKER, *Soc.* **61**, 754), Chinin (JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 57, 204) oder Morphin (IRVINE, *Soc.* **89**, 935) die entsprechenden Salze darstellt und sie durch Krystallisation trennt. Inaktive Milchsäure läßt sich auch durch fraktionierte Verseifung ihres l-Menthylesters teilweise in d- und l-Milchsäure spalten (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1009, 1016). Aus einer wäßr. Lösung des Zinkammoniumsalzes der inaktiven Milchsäure läßt sich bei geeigneter Konzentration durch Impfung mit dem Zinkammoniumsalz einer der aktiven Milchsäuren dieses aktive Salz zur Ausscheidung bringen; nach dessen Ausscheidung kann durch Impfung der Mutterlauge mit dem antipodischen Salz die Ausscheidung dieses letzteren bewirkt werden (PURDIE, *Soc.* **63**, 1144; P., WALKER, *Soc.* **67**, 617; WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1419). — Bei der Einw. von Penicillium glaucum auf inaktives Ammoniumlactat in Gegenwart von Nährsalzen wird das Salz der l-Milchsäure zerstört, während das der d-Milchsäure zurückbleibt (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 2720; LINOSSIER, *Bl.* [3] **6**, 10; MC KENZIE, HARDEN, *Soc.* **83**, 427; vgl. indessen WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1419). Auch bei bakterieller Vergärung von inaktivem Calciumlactat bleibt d-Milchsäure zurück (FRANKLAND, MAC GREGOR, *Soc.*

63, 1028). Bei der Einw. von Cholerabazillen auf inaktives Natriumlactat in Gegenwart von Nährsalzen bleibt das Salz der l-Milchsäure zurück (ULPIANI, CONDELLI, *G.* **30** I, 376).

Chemisches Verhalten der Milchsäure.

Milchsäure geht schon bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen in einer trocknen Atmosphäre in Lactylmilchsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (s. S. **282**) und Lactid $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ CO \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 2759) über (J. WISLICENUS, *A.* **164**, 181, 189; KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2593). Beim Erhitzen der Milchsäure auf 130—140° entsteht Lactylmilchsäure (PELOUZE, *A.* **53**, 114; ENGELHARDT, *A.* **70**, 241). Wird Milchsäure im Luftstrome auf 140—150° erhitzt, so treten nur Wasser, Lactylmilchsäure und Lactid als Zerfallsprodukte auf (WISLICENUS, *A.* **164**, 192; **167**, 319 Anm.). Erhitzt man Milchsäure mehrere Stunden unter 25 mm Druck auf 90—100°, so entsteht Lactylmilchsäure; erhitzt man danach (unter 25 mm Druck) höher, so geht zwischen 180° und 220° hauptsächlich Lactid, zwischen 220° und 250° ein Gemisch von Lactid mit Lactyllactylmilchsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (s. S. **283**) über (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **140**, 502). Wird Milchsäure auf 250—260° erhitzt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Wasser, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetaldehyd, Lactid und Citraconsäure (GAY LUSSAC, PELOUZE, *A.* **7**, 43; PELOUZE, *A.* **53**, 115; vgl. dazu ENGELHARDT, *A.* **70**, 243). Beim Durchleiten durch mit Bimsstein gefüllte, auf 440—460° erhitzte Röhren zerfällt Milchsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure bezw. deren Spaltungsprodukte (NEF, *A.* **335**, 298). — Beim Erhitzen von Calciumlactat auf 250—280° verliert das wasserfreie Salz 1 Mol. Wasser und geht in das Calciumsalz der Dilactylsäure $O[CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ (s. S. **279**) über (FRIEDEL, WURTZ, *A. ch.* [3] **63**, 114; TANATAR, TSCHELEBIEW, Ж. **22**, 107; *B.* **23** Ref., 325); ähnlich verhält sich das Natriumsalz beim Erhitzen auf 240—280° (N., *A.* **335**, 291). Bei der trocknen Destillation des Calciumlactates entweichen Kohlendioxyd, Äthylen und Propylen (GOSSIN, *Bl.* [2] **43**, 49); das flüssige Destillat enthält Acrylsäure und Phenol (CLAUS, *A.* **136**, 287). Kupferlactat zerfällt bei 200—210° in metallisches Kupfer, Kohlendioxyd, Acetaldehyd und Lactid (ENGELHARDT, *A.* **70**, 249).

Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Milchsäure in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 687. — Bei der Elektrolyse von konz. wäßr. Kaliumlactatlösung werden Acetaldehyd und Kohlensäure gebildet (KOLBE, *A.* **113**, 244). — An der Sonne und bei Luftzutritt zersetzt sich Calciumlactat in wäßr. Lösung unter Bildung von Äthylalkohol und Calciumacetat; in Gegenwart von Quecksilbersalzen wird Calciumbutyrat gebildet (DUCLAUX, *C. r.* **103**, 882; *Bl.* [2] **47**, 385).

Bei der Oxydation von Milchsäure durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen Acetaldehyd, Essigsäure und Kohlendioxyd (DAKIN, *C.* **1908** I, 11[illegible]); in Gegenwart von Ferrosalz wird Brenztraubensäure gebildet (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 71). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Kohlendioxyd und Acetaldehyd, welcher weiter zu Essigsäure oxydiert wird (DOSSIOS, *Z.* **1866**, 451; CHAPMAN, SMITH, *Soc.* **20**, 173; *Z.* **1867**, 477; *J.* **1867**, 340). Bei der Oxydation von milchsaurem Calcium mit einer unzureichenden Menge kalter Kaliumpermanganatlösung entsteht Brenztraubensäure (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **17**, 840). Bei der Oxydation der Milchsäure mit einer wäßr. Kaliumpermanganatlösung erhält man Acetaldehyd, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlendioxyd (CHAPMAN, SMITH, *Soc.* **20**, 301; *J.* **1867**, 338; *Z.* **1867**, 477); in warmer alkalischer Lösung erfolgt Oxydation zu Oxalsäure und Kohlendioxyd (CHAPMAN, SMITH, *Soc.* **20**, 302; *J.* **1867**, 338; ULZER, SEIDEL, *M.* **18**, 139; DENIS, *Am.* **38**, 576); in schwefelsaurer Lösung entstehen Acetaldehyd, Essigsäure und Kohlendioxyd (CH., SM., *Soc.* **20**, 301; *J.* **1867**, 338). Bei der Oxydation des Milchsäureäthylesters mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht Brenztraubensäureäthylester (ARISTOW, DEMJANOW, Ж. **19**, 263; *B.* **20** Ref., 698). Bei der Destillation der Milchsäure bezw. ihrer Salze mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man Acetaldehyd und Kohlendioxyd (LIEBIG, *J.* **1849**, 312 Anm.); mit Braunstein und Salzsäure: Acetaldehyd und Chloral (STÄDELER, *A.* **69**, 333). Das Mercurisalz der Milchsäure zerfällt beim Kochen seiner wäßr. Lösung in Mercurolactat, Acetaldehyd, Kohlendioxyd und freie Milchsäure (GUERBET, *C. r.* **146**, 133; *Bl.* [3] **27**, 805; [4] **3**, 427). — Bei der Einw. von Jod in Alkohol auf Silberlactat entsteht Acetaldehyd (HERZOG, LEISER, *M.* **22**, 359). Bei der Einw. von Jod und Kalilauge auf Milchsäure entstehen Jodoform und Oxalsäure (LIEBEN, *A. Spl.* **7**, 229). Bei der Einw von überschüssigem Brom auf eine wäßr. Lösung von Milchsäure bei 100° entsteht Tribrombrenztraubensäure $CBr_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ (GRIMAUX, *Bl.* [2] **21**, 391); bei der Einw. von Brom auf eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO Ж., **8**, 125; vgl. WICHELHAUS, *A.* **143**, 10). Brom wirkt bei 100° auf Milchsäure völlig zerstörend ein (BEILSTEIN, *A.* **120**, 227). Milchsäure liefert mit Chlorkalk Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure und Chloroform

(EBERHARD, C. 1901 I, 1149). — Salpetersäure oxydiert Milchsäure zu Oxalsäure (GAY-LUSSAC, PELOUZE, A. 7, 43; DEBUS, A. 126, 133).

Von Jodwasserstoff wird Milchsäure zu Propionsäure reduziert (LAUTEMANN, A. 113, 218).

Beim Erwärmen von möglichst entwässerter Milchsäure mit Phosphorpentachlorid (BRÜHL, B. 9, 35), oder beim Destillieren von Calciumlactat mit Phosphorpentachlorid entsteht α-Chlor-propionsäure-chlorid (BRÜHL). Beim Erhitzen von Milchsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr auf 100° bildet sich α-Brom-propionsäure (KEKULÉ, A. 130, 16). — Beim Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° entstehen Acetaldehyd und Ameisensäure (ERLENMEYER, Z. 1868, 343). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entweicht Kohlenoxyd (PELOUZE, A. 53, 121; BISTRZYCKI, v. SIEMIRADSKI, B. 39, 55). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Methandisulfonsäure gebildet $CH_2(SO_3H)_2$ (STRECKER, A. 118, 291).

Verhalten von Ammoniumlactat beim Erhitzen im Ammoniak-Strom: ENGEL, Bl. [2] 42, 265. — Milchsäure wird von Kaliumhydroxyd bei 215—220° wenig zersetzt; oberhalb 220° entsteht Oxalsäure (HERRMANN, TOLLENS, B. 18, 1336). Beim Erhitzen von Milchsäure mit überschüssigem Natriumhydroxyd auf 270—290° werden Kohlensäure, Propionsäure, Ameisensäure und Essigsäure gebildet (NEF, A. 335, 299). Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit kaustischen Alkalien (Natronkalk, Kaliumhydroxyd und Magnesia): Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure, aber keine höheren Fettsäuren (RAPER, C. 1905 I, 1589; vgl. HOPPE-SEYLER, H. 1, 14; 3, 352; NEF, A. 335, 300). Bei vorsichtigem Erhitzen von Calciumlactat mit überschüssigem Calciumhydroxyd werden Äthylalkohol, Aceton (HANRIOT, Bl. [2] 43, 417; 45, 80) und Isopropylalkohol (BUCHNER, MEISENHEIMER, B. 38, 626) gebildet.

Verhalten der Milchsäure gegen Phosphorpentasulfid: BÖTTINGER, B. 11, 1353.

Bei der Einw. von Alkyljodiden auf das Silbersalz der Milchsäure entstehen neben Milchsäureestern $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot R$ auch Ester der Alkoxypropionsäuren $CH_3 \cdot CH(OR) \cdot CO_2 \cdot R$ (PURDIE, LANDER, Soc. 73, 296). — Grenze der Lactid-Bildung, sowie der Esterifizierung mit Isobutylalkohol und mit Essigsäure: MENSCHUTKIN, B. 15, 162. — Beim Erhitzen der Milchsäure mit Eisessig und Natriumacetat auf 180°, sowie beim Kochen der wäßr. Lösung von inaktivem milchsaurem Zink mit essigsaurem Zink entsteht ebenso wie aus d-Milchsäure eine Säure $C_5H_8O_4$ (?) vom Schmelzpunkt 166—167° (SIEGFRIED, B. 22, 2717; vgl. ANSCHÜTZ, BERTRAM, B. 37, 3973). Bindung von Kohlensäure in Gegenwart von Calciumhydroxyd: SIEGFRIED, HOWWJANZ, H. 59, 393.

Biochemisches Verhalten der Milchsäure.

Bei der Vergärung des Calciumlactats durch Spaltpilze entsteht je nach der Art der einwirkenden Fermente als Hauptprodukt entweder Propionsäure (FITZ, B. 11, 1898; 12, 479; vgl. auch STRECKER, A. 92, 83) und daneben geringe Mengen Essigsäure, zuweilen auch n-Valeriansäure bezw. Bernsteinsäure (FITZ, B. 13, 1309), oder es entsteht in überwiegender Menge Buttersäure neben geringeren Mengen Propionsäure und Essigsäure (FITZ, B. 17, 1190). Calciumlactat geht, mit faulem Käse in Berührung, in Calciumbutyrat über; zugleich entweichen Wasserstoff und Kohlendioxyd (vgl. PASTEUR, J. 1862, 477). Bei der Vergärung von Calciumlactat durch das PASTEURsche Buttersäureferment erhält man CO_2, Wasserstoff, Buttersäure, Propionsäure, n-Valeriansäure, Äthylalkohol und wahrscheinlich n-Butylalkohol (FITZ, B. 13, 1310). Bacterium lactis aerogenes vergärt milchsaure Salze zu Buttersäure (BAGINSKY, H. 12, 448). Manche Formen des Rauschbrandbazillus vergären Calciumlactat zu Buttersäure und Propionsäure (SCHATTENFROH, C. 1903 II, 843). Bei der Vergärung von Calciumlactat durch Bazillen des malignen Ödems (in einer Wasserstoffatmosphäre) entstehen Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure (KERRY, FRÄNKEL, M. 12, 350; vgl. SCHATT., C. 1903 II, 843). — Bei der Vergärung von inaktivem Ammoniumlactat in Gegenwart von Nährsalzen mit Penicillium glaucum (LEWKOWITSCH, B. 16, 2720; LINOSSIER, Bl. [3] 6, 10; MC KENZIE, HARDEN, Soc. 83, 427) oder von inaktivem Calciumlactat in Gegenwart von Nährsalzen durch bestimmte Bakterien (FRANKLAND, MAC GREGOR, Soc. 63, 1028) bleibt d-Milchsäure zurück; bei der Einw. von Cholerabazillen auf inaktives Natriumlactat in Gegenwart von Nährsalzen bleibt l-Milchsäure zurück (ULPIANI, CONDELLI, G. 30 I, 376). — Die freie Milchsäure wird in verdünnten Lösungen durch gewisse Schimmelpilze und Kahmhefen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion zerstört (MAZÉ, C. r. 134, 240; WEHMER, C. 1903 I, 891). Milchsäure wird durch lebende Hefe nicht oder nur sehr langsam vergoren (SLATOR, B. 40, 125; Soc. 93, 231).

Milchsäure steigert beim pankreaslosen Hunde die Zuckerausfuhr (EMBDEN, SALOMON, B. Ph. P. 6, 67). Verhalten im Organismus des Kaninchens: NEUBAUER, A. Pth. 61, 387.

Wirkung auf das isolierte und überlebende Kaninchenherz: BACKMAN, *C.* **1907** I, 981; **1908** I, 1076. Über das Verhalten der Milchsäure im tierischen Organismus vgl. ferner ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1063—1064.

Verwendung der Milchsäure.

Verwendung in der Färberei: R. MEYERS Jahrbuch der Chemie, 6. Jahrgang, **1896**, 499; FUCHS, *C.* **1897** I, 1183; CLAFLIN, *C.* **1897** II, 338; DREHER, *C.* **1899** I, 312; DÜRING, *C.* **1905** I, 1515; Verwendung von Zinklactat und von Antimonalkalilactat als Beize an Stelle von Brechweinstein: BÖHRINGER SOHN, D. R. P. 91230, 98939; *C.* **1897** I, 1189; **1898** II, **1231**; SCHÄFER, *Chemische Zeitschr.* **6**, 190. Verwendung von Milchsäure in der Leder-Industrie: CLAFLIN, *C.* **1897** II, 339; **1901** I, 1253; PÄSSLER, APPELIUS, *C.* **1905** II, 1204, besonders als Titanalkalilactat: DREHER, *C.* **1902** II, 1226; D. R. P. 136009; *C.* **1902** II, 1228; SCHÄFER, *Chemische Zeitschr.* **6**, 190. Verwendung von Milchsäure in den Brennereien: WEHMER, *C.* **1899** I, 1138. Verwendung von Ferrilactat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasen: Gewerkschaft Messel, D. R. P. 181063; *C.* **1907** II, 109.

Analytisches.

Der *Nachweis* der Milchsäure beruht auf der Überführung in Acetaldehyd. Man erwärmt 3 ccm Milchsäure mit 10 ccm Kaliumpermanganat-Lösung (1:1000); bei Anwesenheit von Milchsäure entwickelt sich der charakteristische Aldehydgeruch (LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. **974**). Man erhitzt 0,2 ccm einer Milchsäurelösung, welche nicht mehr als $2^0/_0$ dieser Säure enthalten darf, mit 2 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) 2 Minuten im siedenden Wasserbade, läßt erkalten und setzt 1—2 Tropfen einer $5^0/_0$igen alkoholischen Guajacol- oder Kodeinlösung hinzu; im ersten Falle entsteht eine rosa- bis fuchsinrote, im zweiten Falle eine gelbe bis dichromatrote Färbung (DENIGÈS, *Bl.* [4] **5**, 647; *A. ch.* [8] **18**, 179). 5 ccm konz. Schwefelsäure, 1 Tropfen konz. Kupfersulfatlösung und einige Tropfen der milchsäurehaltigen Flüssigkeit werden in einem Reagensglas gut durchgeschüttelt, 1—2 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt, abgekühlt, 2—3 Tropfen Thiophenlösung (10—20 Tropfen Thiophen, 100 ccm Alkohol) zugefügt; bei Gegenwart von Milchsäure tritt beim Erhitzen im siedenden Wasserbade kirschrote Färbung auf (FLETSCHER, HOPKINS, *C.* **1907** I, 1442). Man oxydiert das Silbersalz der Milchsäure mit Jod in Gegenwart einer Spur Alkohol, leitet den entstandenen Acetaldehyd in wenig Wasser und weist ihn durch Nitroprussidnatrium und Piperidin nach (blaue Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge violett, rot, gelb wird) (HERZOG, *C.* **1907** I, 762; *A.* **351**, 263). — Milchsäure färbt sich (wie andere Oxysäuren) mit einer verdünnten Eisenchloridlösung intensiv gelb (BERG, *Bl.* [3] **11**, 883). — Zum Nachweis der Milchsäure dient auch die Darstellung und Analyse ihres Zinksalzes. Die Darstellung des Zinksalzes benutzt man auch zur Entscheidung, welche von den drei Milchsäuren vorliegt; das inaktive Zinklactat enthält 3 Mol. H_2O, während das der d- und l-Milchsäure nur 2 Mol. H_2O enthält, auch ist das inaktive Salz weniger löslich in Wasser (s. S. **277**). Zur weiteren Unterscheidung bestimmt man das Drehungsvermögen der Zinksalze bezw. der freien Säuren. — Nachweis durch Fällung mit Bleiessig und alkoholischem Ammoniak als basisches Bleisalz: PALM, *Fr.* **22**, 223.

Nachweis der Milchsäure im Magensaft: BOAS, *C.* **1894** I, 338; VOURNASOS, *Z. Ang.* **15**, 172; CRONER, CRONHEIM, *C.* **1905** II, 988; THOMAS, *H.* **50**, 540. — Zum Nachweis der Milchsäure in Gärungsprodukten entfernt man die flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasserdampf, filtriert von eventuell ausgeschiedenen Eiweißstoffen ab, dampft das Filtrat stark ein, säuert mit Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther, wobei die Milchsäure in die ätherische Lösung übergeht und nach den üblichen Methoden nachgewiesen werden kann (HARDEN, *Soc.* **79**, **614**; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **37**, 425). — Um Milchsäure in Organen und Geweben nachzuweisen, extrahiert man dieselben mit Wasser, entfernt das Eiweiß durch Erhitzen zum Kochen unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure, neutralisiert das Filtrat genau durch $Ba(OH)_2$ bei Siedehitze, dampft nach dem Abfiltrieren zum Sirup ein, fällt den Rückstand mit absolutem Alkohol, zieht den Niederschlag mit Alkohol aus und destilliert den Alkohol ab; man schüttelt nun den Rückstand der alkoholischen Lösungen zur Entfernung des Fettes mit Äther aus, nimmt das Ungelöste mit Wasser auf, setzt Phosphorsäure zu, schüttelt wieder mit Äther aus, welcher die Milchsäure aufnimmt, destilliert aus den ätherischen Auszügen den Äther ab, löst den Rückstand in Wasser, erwärmt ihn vorsichtig, um etwa noch vorhandenen Äther und flüchtige Säuren zu entfernen, kocht die filtrierte Lösung mit Zinkcarbonat, dampft bis zur beginnenden Krystallisation des Zinklactats ein und läßt über Schwefelsäure stehen; zum sicheren Nachweis ist die Analyse des Zinksalzes notwendig (ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 29).

Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 22; LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 974. — Vgl. auch unten, Analyse der technischen Milchsäure.

Quantitative Bestimmung: Quantitative Bestimmung der Milchsäure durch Zersetzung mit konz. Schwefelsäure und Messung des entwickelten Kohlenoxyds: PARTHEIL, *C.* **1903** I, 98; *Ar.* **241**, 433; PARIS, *C.* **1908** I, 773; vgl. BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1415; BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 55. — Quantitative Bestimmung durch Oxydation der Milchsäure zu Acetaldehyd (mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure), Absorption des abdestillierten Acetaldehyds in Wasser und Bestimmung des Aldehyds darin durch Überführung in Jodoform: JERUSALEM, *C.* **1908** II, 1208; vgl. auch BOAS, *C.* **1894** I, 338; VOURNASOS, *Z. Ang.* **15**, 172. — Man löst 1 g der zu bestimmenden Milchsäure in 100 ccm Wasser, versetzt mit einer 3 g Ätzkali enthaltenden konz. wäßr. Lösung und läßt eine 5%ige $KMnO_4$-Lösung zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern dauernd blauschwarz gefärbt ist. Hierauf kocht man auf, läßt erkalten, versetzt bis zur Entfärbung der Flüssigkeit mit einer Lösung von schwefliger Säure, kocht wieder auf, filtriert, wäscht den abfiltrierten Manganniederschlag gut aus, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titriert die vorhandene Oxalsäure durch $KMnO_4$-Lösung von bekanntem Gehalt (ULZER, SEIDEL, *M.* **18**, 139). — Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und Rücktitrieren des überschüssigen Kaliumdichromats mit Thiosulfat: PÄSSLER, *C.* **1908** I, 66.

Versuche zur Bestimmung der Milchsäure als basisches Bleisalz: PALM, *Fr.* **22**, 223; **26**, 34; vgl. dagegen MACH, PORTELE, *L. V. St.* **37**, 316; ULZER, SEIDEL, *M.* **18**, 138; SUZUKII, HART, *Am. Soc.* **31**, 1364. — Bestimmung der Milchsäure in Abwesenheit anderer nichtflüchtiger Säuren durch Darstellung des Zinklactats: Man entfernt durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen Säuren, filtriert den Destillationsrückstand von eventuell abgeschiedenen Eiweißstoffen, dampft das Filtrat stark ein, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt 6—8 mal mit Äther aus, trocknet die vereinigten Ätherauszüge oberflächlich mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert den Äther ab; man zersetzt nun die durch Kochen mit Bleicarbonat hergestellte und filtrierte Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, verjagt diesen, setzt in der Siedehitze überschüssiges Zinkcarbonat hinzu, filtriert, engt auf dem Wasserbade stark ein, befördert die Ausscheidung des Zinklactats durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol, saugt das Zinklactat ab und wäscht mit schwach verdünntem Alkohol. Die Mutterlauge, nochmals in ähnlicher Weise behandelt, liefert in seltenen Fällen noch geringe Mengen des Salzes, welches man mit der ersten Krystallisation vereinigt und wägt (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **37**, 425). Zur Bestimmung als Zinklactat vgl. auch: MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1415; SUZUKII, HART, *Am. Soc.* **31**, 1366.

Bestimmung neben Essigsäure: PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 432.

Die Bestimmung in Wein und zuckerhaltigen Flüssigkeiten neben anderen nichtflüchtigen Säuren (Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure usw.) beruht auf der Löslichkeit des Bariumlactats in Alkohol (vgl. MÜLLER, *Bl.* [3] **15**, 1203; KUNZ, *C.* **1901** II, 602; **1903** II, 855; MÖSLINGER, *C.* **1902** I, 231; **1903** II, 1386; LEGLER, *C.* **1908** I, 299; TRUMMER, *C.* **1908** II, 101; vgl. dagegen PARIS, *C.* **1908** I, 773). — Zur Bestimmung im Wein vgl. auch PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 421, 434.

Bestimmung der aktiven Milchsäuren in Gärungsprodukten neben inaktiver Milchsäure: HARDEN, *Soc.* **79**, 616.

Bestimmung von Milchsäure im Magensaft: BOAS, *C.* **1894** I, 338; VOURNASOS, *Z. Ang.* **15**, 172.

Bestimmung in Organen und tierischen Flüssigkeiten: JERUSALEM, *C.* **1908** II, 1209; vgl. BÖHM, *J. Th.* **1880**, 88.

Zur Analyse der technischen Milchsäure vgl.: PHILIP, *C.* **1906** I, 1374; Chem. Fabrik BÖHRINGER SOHN, *C.* **1906** II, 167; MC LAUCHLAN, *C.* **1907** II, 427. Bestimmung des Anhydridgehalts in käuflicher Milchsäure: KUNZ, *C.* **1901** I, 791.

Salze der Milchsäure (Lactate) und salzartige Verbindungen der Milchsäure mit Metallsalzen.

$NaC_3H_5O_3$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Äther gefällt. Schwer krystallisierbar, zerfließlich. Trägt man in das geschmolzene Salz (bei 130—150°) Natrium ein, so entsteht das Dinatriumsalz $Na_2C_3H_4O_3$, eine zerfließliche, in absolutem Alkohol lösliche Masse, welche durch Wasser in Natriumhydroxyd und Natriumlactat $NaC_3H_5O_3$ zerlegt wird (WISLICENUS, *A.* **125**, 49). — $Cu(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln (SCHABUS, *J.* **1854**, 405). Löslich in 6 Tln. kaltem und in 2,2 Tln. kochendem Wasser, in 115 Tln. kaltem, in 26 Tln. kochendem Alkohol (ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* **63**, 92). — $CuC_3H_4O_3$. Sehr schwer löslich in Wasser (EN., MA., *A.* **63**, 92; BRÜNING, *A.* **104**, 193). — $ClCuC_3H_5O_3$ +

$2NH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Kupferlactat und Ammoniumchlorid in Alkohol (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* **17**, 151). Blaue Krystalle. — $BrCuC_3H_5O_3 + 2NH_3$. Blaue Krystalle (RI., WHI.). — $AgC_3H_5O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (KLIMENKO, Ж. **12**, 97; KACHLER, *M.* **12**, 348). Nadeln. F: 100° (KL.). Löslich in 20 Tln. Wasser von 15° (BRACONNOT, *A. ch.* [1] **86**, 93). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem (ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* **63**, 89).

$Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ (EN., MA., *A.* **63**, 110). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei Zimmertemperatur in 30,3 Gewichtsteilen, 1 Tl. krystallwasserhaltiges Salz in 23,8 Gew.-Tln. Wasser (HABERMANN, *Ch. Z.* **30**, 40). Unlöslich in Alkohol (EN., MA.). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3 + 2H_2O$. Wavellitartige Krystalle (EN., MA., *A.* **63**, 118). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystallkörner. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Löslich in 9,5 Tln. kaltem Wasser, in jedem Verhältnis in kochendem (EN., MA., *A.* **63**, 111). 100 ccm 90%iger Alkohol lösen ca. 3 g (HARDEN, *Soc.* **79**, 615). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + CaCl_2 + 6H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist (EN., MA., *A.* **63**, 115). — Doppelsalz mit Calciumformiat $Ca(C_3H_5O_3)_2 + Ca(CHO_2)_2 + 2CaCl_2 + 20H_2O$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BÖTTINGER, *A.* **188**, 329). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2NaC_3H_5O_3 + 2H_2O$. Körner (STRECKER, *A.* **91**, 354). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2KC_3H_5O_3$. Oktaeder. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisiert Calciumlactat (STR., *A.* **91**, 352). — $Sr(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Körner (EN., MA., *A.* **63**, 115). — $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$. Krystalle (EN., MA., *A.* **63**, 117). — $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Krystallisiert sehr langsam in kleinen Nadeln. Verliert bei 100° $3H_2O$ und schmilzt dann bei 130°. Leicht löslich in Wasser und Glycerin, unlöslich in absolutem Alkohol (H. MEYER, *B.* **19**, 2454). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung des Salzes $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ und Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol (KLIMENKO, Ж. **12**, 98). Amorph. Zerfließt an der Luft und bildet wieder das krystallisierte Salz (mit $3H_2O$). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder aus wäßr. Alkohol) (BUCHNER, MEISENHEIMER, *A.* **349**, 132 Anm.). Rhombisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 405). 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich in 58,7 Tln. Wasser bei 8° (BUFF, *A.* **140**, 160), in 55,97 Tln. bei 10° (WISLICENUS, *A.* **126**, 228), in 53 Tln. bei 15° (STRECKER, *A.* **105**, 316), in 6 Tln. kochendem Wasser; fast unlöslich in Alkohol (ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* **63**, 103). Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbade und nachherigen Behandeln mit Alkohol zum Teil in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ über (KLI.). Verwendung zum Beizen vegetabilischer Gespinstfasern: BÖHRINGER SOHN, D. R. P. 91230; *C.* **1897** I, 1189. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2NH_3$ (LUTSCHAK, *B.* **5**, 30). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3NH_3$ (LU., *B.* **5**, 30). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4C_3H_5O_3 + 3H_2O$ (PURDIE, *Soc.* **63**, 1155). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2NaC_3H_5O_3 + 2H_2O$ (STRECKER, *A.* **91**, 354). — $Cd(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 10 Tln. kaltem und in 8 Tln. kochendem Wasser (ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* **63**, 94). — $Hg_2(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$. *B.* Aus einer mit 10 Volum Wasser verdünnten, $1\frac{1}{2}$ Stunden zur Zersetzung der Anhydride gekochten Milchsäure durch gefälltes Quecksilberoxydul in der Kälte; man verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure (GUERBET, *Bl.* [3] **27**, 803). Farblose Krystallkrusten. Wird schon durch kaltes Wasser zersetzt; siedendes Wasser zerlegt unter Bildung von Mercurilactat und Quecksilber. — $Hg(C_3H_5O_3)_2$. *B.* Zu einer mit 10 Volum Wasser verdünnten, $1\frac{1}{2}$ Stunden gekochten Milchsäure wird gelbes Quecksilberoxyd zugesetzt; man dunstet bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure ein (GUERBET, *Bl.* [3] **27**, 804). Nädelchen; leicht löslich in Wasser. 1 g Wasser von 20° löst 2,75 g Mercurilactat. Wird von siedendem Wasser unter Bildung von Kohlensäure, Milchsäure, Acetaldehyd und Mercurolactat zersetzt.

$Al(C_3H_5O_3)_3$. Oktaeder (aus Alkohol) (H. MEYER, *B.* **19**, 2455). — $Al(C_3H_5O_3)_3 + AlNa_3(C_3H_4O_3)_3 + 5H_2O$. Prismen und Tafeln (H. MEYER). — $Ce(C_3H_5O_3)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (?). Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *C.* **1907** I, 1790). — $Yb(C_3H_5O_3)_3 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure) (A. CLEVE, *Z. a. Ch.* **32**, 158).

Über Titanlactate, Alkalititanlactate und Erdalkalititanlactate und ihre Verwendung s. DREHER, D. R. P. 136009, 149577; *C.* **1902** II, 1226, 1228; **1904** I, 908; vgl. auch SCHÄFER, *Chemische Zeitschr.* **6**, 190. — $SnC_3H_4O_3$. Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser (BRÜNING, *A.* **104**, 192; vgl. ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* **63**, 97). — $Pb(C_3H_5O_3)_2$. Gummi, leicht löslich in Wasser (BRACONNOT, *A. ch.* [1] **86**, 93; EN., MA., *A.* **63**, 99). — $PbC_3H_4O_3$. Körnig-krystallinische Masse (MOLDENHAUER, *A.* **131**, 333).

$Cl_4SbC_3H_5O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot SbCl_4) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Milchsäure und $SbCl_5$ in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* **35**, 1123). Prismen, die sich beim Aufbewahren bräunen. Sintert bei 84°, zersetzt sich bei ca. 132°. Unzersetzt löslich in Chloroform. Luftbeständig; wird von Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt. — Über Antimon-Alkali-Lactate und Antimon-Alkali-Erdalkali-Doppellactate und ihre Verwendung vgl.: BÖHRINGER SOHN, D. R. P. 98939; *C.* **1898** II, 1231; JORDIS, *Ch. Z.* **26**, 632, 733; *Z. Ang.* **15**, 906; **17**, 330; Akt. Gesellsch. d. Revaler Chem. Fabr. RICH. MAYER, D. R. P. 136135, 148069; *C.* **1902** II, 1286; **1904** I, 328; MORITZ, *Ch. Z.* **26**, 401; *Z. Ang.* **17**, 1143;

MORITZ, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **41**, 129; *Z. Ang.* **16**, 34; Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 184202; *C.* **1907** II, 366; SCHÄFER, *Chemische Zeitschr.* **6**, 190. — $BiC_6H_9O_6$. *B.* Durch Auflösen von frisch gefälltem Wismuthydroxyd in wäßr. Milchsäurelösung bei Wasserbadtemperatur (TELLE, *Ar.* **246**, 488; vgl. auch ENGELHARDT, *A.* **65**, 367; BRÜNING, *A.* **104**, 195). Täfelchen. Kaum löslich in kaltem und heißem Wasser, zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser teilweise (T.). — $BiC_6H_9O_6 + 7H_2O$. *B.* Aus frisch gefälltem Wismuthydroxyd und Milchsäure bei gewöhnlicher Temperatur (TELLE, *Ar.* **246**, 490). Prismatische Nadeln. Löslich in ca. 10 Tln. Wasser. Geht in wäßr. Lösung beim Stehen, schneller beim Erhitzen in das wasserfreie Salz über. — $O_2Mo(C_3H_4O_3K)_2$. Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 554).

$O_2U(C_3H_5O_3)_2$. Hellgelbe, leicht lösliche Krusten (ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* **63**, 99).

$Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem (EN., MA., *A.* **63**, 107). — $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. *B.* Man löst Eisenfeilspäne in Milchsäure (BRACONNOT, *A. ch.* [1] **86**, 94; GAY-LUSSAC, PELOUZE, *A.* **7**, 46), oder gibt dem Milchsäuregemisch während der Gärung Eisenfeilspäne zu (WÖHLER, *A.* **48**, 149). Man versetzt eine Lösung des Bariumlactats in der Siedehitze mit Eisenvitriol und fällt das Filtrat mit Alkohol (ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* **63**, 101). Hellgelbe Nadeln aus Wasser, weiße Nadeln aus wäßr.-alkalischer Lösung (EN., MA.). Luftbeständig. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser und Alkohol (EN., MA.). Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 209. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Pfirsichblütrote Krystalle (EN., MA., *A.* **63**, 106). — $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Apfelgrüne Nadeln. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol (EN., MA., *A.* **63**, 104).

Funktionelle Derivate der inaktiven Milchsäure.

a) Derivate, welche lediglich durch Veränderung der Hydroxylfunktion entstanden sind.

α-Methoxy-propionsäure, Methyläthermilchsäure $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dinatriumlactat mit Methyljodid und etwas absolutem Alkohol in geschlossenem Rohr auf 110—120° entsteht das Natriumsalz der α-Methoxy-propionsäure (WISLICENUS, *A.* **125**, 53). — Die freie Säure bildet einen Sirup, der sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt. — $AgC_4H_7O_3$. Amorph. Leicht löslich in Wasser.

α-Äthoxy-propionsäure, Äthyläthermilchsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Jodoform und Natriumalkoholat, neben Methylenjodid und Acrylsäure (BUTLEROW, *A.* **114**, 204; **118**, 325; vgl. GORBOW, KESSLER, *J. pr.* [2] **41**, 263). Bei der Einw. von alkoholhaltigem Natriumäthylat auf α-Chlor-propionsäure-äthylester (WURTZ, *A. ch.* [3] **59**, 169; vgl. auch MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* **208**, 335), von Natriumäthylat auf α-Brom-propionsäure-äthylester (SCHREINER, *A.* **197**, 13; vgl. PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 863) oder beim Auflösen von Kalium in Milchsäureäthylester und Behandeln des Produktes mit Äthyljodid in absolutem Alkohol (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 103) entsteht der Äthylester der α-Äthoxy-propionsäure, welcher mit wäßr. (WURTZ, *A. ch.* [3] **59**, 171; PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 863), oder mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (WOHL, ROTH, *B.* **40**, 216) zu α-Äthoxypropionsäure verseift werden kann. Äthoxypropionsäure entsteht bei der Destillation von Äthyläther-isoäpfelsäure $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)(CO_2H)_2$ (TANATAR, *A.* **273**, 42). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 195—198° (BU., *A.* **114**, 206); Kp_{63-68}: 131—133° ohne Zersetzung (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **75**, 487). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (BU.). Wird aus der wäßr. Lösung durch $CaCl_2$ usw. ölig abgeschieden (BU.). Elektrisches Leitungsvermögen des Natrium- und Kaliumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 100, 103. — Zerfällt mit konz. Jodwasserstoffsäure bei 100° in Äthyljodid und Milchsäure resp. Propionsäure (BU., *A.* **118**, 327) — $AgC_5H_9O_3$ (charakteristisches Salz). Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (BU., *A.* **114**, 207; MA., KR., *Ж.* **12**, 454; *A.* **208**, 340). — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Flache Prismen oder kugelförmige Aggregate (MA., KR., *Ж.* **12**, 454; *A.* **208**, 339). Ist bei 100° wasserfrei (MA., KR.). Leicht löslich in Wasser (BU., *A.* **114**, 207).

α-Propyloxy-propionsäure, Propyläthermilchsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-propylester und Natriumpropylat entsteht der Propylester, welcher bei der Verseifung die Propyläthersäure gibt (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 871). — Öl. — $AgC_6H_{11}O_3$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Tafeln.

α-Isopropyloxy-propionsäure, Isopropyläthermilchsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH[O\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Der Isopropylester entsteht neben Milchsäureisopropylester aus Isopropyljodid und Silberlactat; er wird mit wäßr.-alkoholischem Bariumhydroxyd verseift (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 298). — $AgC_6H_{11}O_3$. Dünne Nadeln. Wenig löslich. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln.

α-Acetoxy-propionsäure, Acetylmilchsäure $C_5H_8O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von Acetylchlorid zu mit Eis gekühlter, trockener Milchsäure und Fraktionieren des Produktes im Vakuum (ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **37**, 3972); man verwendet 400 g Acetylchlorid auf 200 g Milchsäure (AUGER, *C. r.* **140**, 938). Durch tropfenweisen Zusatz von 80 g Acetylchlorid zu 250 g wasserfreiem Calciumlactat bei 60° und Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade (AU.). Aus 1 Mol. Milchsäure und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (AU.). Aus Milchsäureäthylester und Acetylchlorid entsteht der Äthylester der α-Acetoxy-propionsäure, welcher beim Erhitzen mit dem doppelten Volumen Wasser in geschlossenem Rohr auf 150° α-Acetoxy-propionsäure gibt (WISLICENUS, *A.* **125**, 60). — Zerfließliche Krystalle. F: 57—60° (AN., B.), 39—40° (AU.). Kp_{11}: 127° (AN., B.); Kp_{50}: 148—150°; Kp_{78}: 167—170° (AU.). Löslich in Alkohol und Benzol, weniger löslich in Petroläther (AU.). — Wird von Wasser bei Zimmertemperatur nur langsam, bei 150—160° vollständig innerhalb 5 Stunden, schneller beim Behandeln mit Basen zu Essigsäure und Milchsäure verseift (WISLICENUS, *A.* **125**, 62, 66; AN., B.). Verseifungsgeschwindigkeit: RATH, *A.* **358**, 102. Die Salze zersetzen sich sehr leicht (W.). — $AgC_5H_7O_4$. Krystallinischer Niederschlag (W.). — $Ba(C_5H_7O_4)_2 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$ (W.). — $Zn(C_5H_7O_4)_2$. Gummiartig; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; zerfällt in wäßr. Lösung sehr leicht in milchsaures und essigsaures Zink (W.).

Allophanyl-milchsäure $C_5H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Einleiten von Cyansäuredampf in eine absolut-ätherische Lösung von Milchsäureäthylester; er liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° die freie Säure (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1574). — Nadeln. Schmilzt bei 190°, dabei in Milchsäure und Cyansäure zerfallend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in Äther und Benzol. — $AgC_5H_7O_5N_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Pb(C_5H_7O_5N_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Carboxymethyläther-milchsäure, Methyldiglykolsäure $C_5H_8O_5 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. der Natriumverbindung des Glykolsäureäthylesters auf α-Brom-propionsäure-äthylester oder der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters auf Chloressigsäureäthylester und Verseifen des so gebildeten Diäthylesters mit alkoholischer Natronlauge (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **145**, 71). — Krystalle. F: ca. 30°. Äußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol. — Verliert beim Erhitzen, selbst im Vakuum, Wasser unter Übergang in das Anhydrid
$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot O \\ \dot{O}\cdot CH_2\cdot \dot{C}O \end{matrix}$$
(Syst. No. 2759).

Diäthyläther-α.α'-dicarbonsäure, Dilactylsäure $C_6H_{10}O_5 = O[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Calciumlactat auf 280° (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 114; TANATAR, TSCHELEBIEW, Ж. **22**, 107; *B.* **23** Ref., 325). Durch Einw. von α-Chlor- oder α-Brom-propionsäure-äthylester auf die Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters in Äther, Verseifen des entstandenen Diäthylesters mit siedender alkoholischer Natronlauge und Zersetzung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **144**, 979; vgl. VON DER BRÜGGEN, *A.* **148**, 227). — Rhombische (WYROUBOW; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 223) Krystalle. F: 105—107° (TA., TSCHE.), 106° (JU., GO., *C. r.* **144**, 980). Leicht löslich in Wasser und Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Alkohol (TA., TSCHE.; JU., GO.). Geht bei der Destillation, selbst im Vakuum, in das Dilactylsäureanhydrid
$$O\begin{matrix} \diagup CH(CH_3)\cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH(CH_3)\cdot CO \diagup \end{matrix}O$$
(Syst. No. 2759) über (JU., GO., *C. r.* **144**, 981). Spaltung der Dilactylsäure in die aktiven Komponenten durch Brucin: JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **146**, 28. — $Na_2C_6H_8O_5$. Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol) (JU., GO., *C. r.* **144**, 980). — $KC_6H_9O_5$. Sehr leicht lösliche Nadeln (TA., TSCHE.). — $CaC_6H_8O_5$ (bei 130°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (TA., TSCHE.). In Alkohol viel schwerer löslich als Calciumlactat (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 115). — $ZnC_6H_8O_5 + 3H_2O$ (bei 160°). Amorph (TA., TSCHE.).

Milchsäurenitrat $C_3H_5O_5N = CH_3\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 20 g Zinklactat in ein Gemisch von 25 g rauchender Salpetersäure und 40 g konz. Schwefelsäure unter Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung (DUVAL, *C. r.* **137**, 1263; *Bl.* [3] **31**, 243, 244; vgl. HENRY, *B.* **3**, 532). — Schwach gelbliches Öl. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin (D.). — Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit in Blausäure und Oxalsäure (HENRY, *B.* **12**, 1837; vgl. DUVAL, *Bl.* [3] **31**, 245).

α-Hydroxylamin-O-propionsäure $C_3H_7O_3N = CH_3\cdot CH(O\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Erhitzen der Säure $C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 932) mit konz. Salzsäure (WERNER, SONNENFELD, *B.* **27**, 3354). — Gummi. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. — $C_3H_7O_3N + HCl$. Prismen. F: 168° (Zers.).

b) Derivate, welche durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxylfunktion und Hydroxylfunktion) entstanden sind.

α-Oxy-propionsäure-methylester, Milchsäuremethylester $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit absolutem Methylalkohol in geschlossenem Rohr auf 160° (SCHREINER, *A.* **197**, 12). — Kp_{760}: 144,8 (korr.); D^0: 1,1180; D^{19}: 1,0898; D^{80}: 1,0280; D^{90}: 1,0176 (SCH.). — Wird durch Wasser sofort zersetzt (SCH.). Verbindet sich mit Chlorcalcium (SCH.). — Nachweis: Zu 4—6 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit fügt man 5—10 Tropfen einer 1—2%igen alkoholischen Lösung von Anisaldehyd und gibt dann vorsichtig das gleiche Volum konz. Schwefelsäure hinzu; bei Gegenwart von Milchsäuremethylester färbt sich die obere Schicht intensiv blaugrün, die untere Schicht graugelb (TAKAHASHI, *C.* **1907** II, 1660).

α-Methoxy-propionsäure-methylester, Methyläthermilchsäure-methylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf α-Chlor-propionsäure-methylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* **208**, 342). — Kp: 135—138°.

Dilactylsäuredimethylester $C_8H_{14}O_5 = O[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid in ätherischer Lösung auf das Silbersalz der Dilactylsäure (TANATAR, TSCHELEBIEW, Ж. **22**, 108). — Flüssig. Kp: 260°. D^{20}: 1,1578.

Milchsäuremethylesternitrat $C_4H_7O_5N = CH_3\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von α-Oxy-propionsäure-methylester auf ein Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure (D: 1,84) und 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,4) bei 0° (DE VARDA, *G.* **21** II, 359). — Flüssig. Kp_{35}: 85—87°. D^7: 1,2488.

α-Oxy-propionsäure-äthylester, Milchsäureäthylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet den Dampf von absolutem Alkohol in auf 170—180° erhitzte Milchsäure (WISLICENUS, *A.* **125**, 58). Aus Milchsäure, die vorher auf 140—150° erhitzt wird (VON DER BRÜGGEN, *A.* **148**, 227), und absolutem Alkohol in geschlossenem Rohr bei 160—170° (FRIEDEL, WURTZ, *A. ch.* [3] **63**, 102; SCHREINER, *A.* **197**, 12). Man versetzt 100 g Milchsäure nach 48-stündigem Trocknen auf dem Dampfbade mit 200 g käuflichem absolutem Alkohol und 75 g entwässertem Kupfersulfat und kocht 24 Stunden lang unter Rückfluß (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 328). Bei der Destillation von Calciumlactat mit äthylschwefelsaurem Kalium (STRECKER, *A.* **91**, 355). Aus Lactaten, Alkohol und der berechneten Menge Mineralsäure (Chem. Fabr. Güstrow, D. R. P. 171835; *C.* **1906** II, 470). Bei 24-stündigem Erhitzen des α-Chlor-propionsäure-äthylesters mit Natriumlactat und absolutem Alkohol auf 135—150° in geschlossenem Rohr (ARISTOW, DEMJANOW, Ж. **19**, 262; *B.* **20** Ref., 697). — Flüssig. Kp_{760}: 154,5° (korr.) (SCHREI.); Kp: 153—154° (CLE., HEI.). D^0: 1,0546; D^{19}: 1,0308; D^{60}: 0,9854; D^{91}: 0,9531 (SCHREI.). Molekulare Verbrennungswärme: 656,010 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **8**, 136). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. — Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° unter Abspaltung von Alkohol in ein Gemisch von Lactylmilchsäureäthylester $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 282) und Lactid $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CO \\ CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2759) über (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **144**, 425). Wird durch Wasser sofort zersetzt (SCHREINER, *A.* **197**, 12). Verseifungsgeschwindigkeit: FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1010. Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236. Läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in Äther in Diphenylpropylenglykol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 563) überführen (STOERMER, *B.* **39**, 2302). — $4C_5H_{10}O_3 + CaCl_2$. Krystallkörner. Beim Erhitzen entweicht Milchsäureäthylester (STRECKER, *A.* **91**, 356). — $Cl_4SbC_5H_9O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot SbCl_4)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Antimonpentachlorid in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1123). Prismatische Tafeln.

α-Methoxy-propionsäure-äthylester, Methyläthermilchsäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf α-Brom-propionsäure-äthylester (SCHREINER, *A.* **197**, 13). — Kp_{760}: 135,5° (korr.). D^0: 0,9906; D^{18}: 0,9765; D^{88}: 0,9280; D^{94}: 0,8002.

α-Äthoxy-propionsäure-äthylester, Äthyläthermilchsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Auflösen von Kalium in Milchsäureäthylester, Lösen

des Produktes in absolutem Alkohol, Behandeln mit Äthyljodid und Erwärmen auf 100° in geschlossenem Rohr zur Beendigung der Reaktion (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 103). Bei der Einw. einer alkoholischen Natriumäthylatlösung auf α-Chlor-propionsäure-äthylester (WURTZ, *A. ch.* [3] **59**, 169; vgl. auch MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* **208**, 335) oder von Natriumäthylat auf α-Brom-propionsäure-äthylester (SCHREINER, *A.* **197**, 13; vgl. PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 863). Über den Verlauf der Bildung aus α-Brom-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat vgl. BISCHOFF, *B.* **32**, 1755. Durch Einw. von Natriumalkoholat auf α.α.α-Trichlor-isopropylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (WOHL, ROTH, *B.* **40**, 215). — Öl. Kp_{760}: 155° (korr.) (SCHR.); Kp_{770}: 154—155°; Kp_{42}: 73° (WOHL, ROTH). D^0: 0,9498; D^{19}: 0,9326; D^{64}: 0,8862; D^{94}: 0,7804 (SCHR.); D^{21}: 0,9413 (WOHL, ROTH). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (WURTZ, *A. ch.* [3] **59**, 171). — Liefert beim Verseifen Äthyläthermilchsäure (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 104; PU., LA.; WOHL, ROTH).

α-[Tetrachloräthoxy]-propionsäure-äthylester, Tetrachloräthyläthermilchsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3Cl_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CHCl \cdot CCl_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Chloral verbindet sich mit Milchsäureäthylester zu einer zähen Flüssigkeit, welche mit Phosphorpentachlorid α-[Tetrachloräthoxy]-propionsäure-äthylester liefert (HENRY, *J.* **1874**, 511; *B.* **7**, 764). — Farblose dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und süßlichem Geschmack. Nicht destillierbar. D^{11}: 1,42.

α-Acetoxy-propionsäure-äthylester, Acetylmilchsäureäthylester $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* **125**, 58). — Flüssig. Kp_{733}: 177°. D^{17}: 1,0458. Mit Wasser nicht mischbar.

α-Butyryloxy-propionsäure-äthylester, α-Butyryl-milchsäure-äthylester $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-propionsäure-äthylester und Kaliumbutyrat in alkoholischer Lösung (WURTZ, *A. ch.* [3] **59**, 177). — Kp: 208°. D^0: 1,024.

Diäthylester der Bernsteinsäuremonomilchsäure $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters, α-Chlor-propionsäure-äthylester und Alkohol (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 122). — Flüssig. Kp: 280°. D^0: 1,119. — Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Alkohol, Bernsteinsäure und Milchsäure.

Diäthylester der Bernsteinsäuredimilchsäure, Succinyl-bis-[milchsäure-äthylester] $C_{14}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus neutralem Kaliumsuccinat, α-Chlor-propionsäure-äthylester und Alkohol (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 120). Aus Milchsäureäthylester und Bernsteinsäurechlorid (WISLICENUS, *A.* **133**, 262). — $Kp_{729,6}$: 300—304° (WIS.).

Chlorformyl-milchsäure-äthylester $C_6H_9O_4Cl = CH_3 \cdot CH(O \cdot COCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Kohlenoxychlorid (THIELE, DENT, *A.* **302**, 265). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 91°; Kp_{714}: 180°.

Carbaminyl-milchsäure-äthylester $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Benzollösung des Chlorformyl-milchsäure-äthylesters (THIELE, DENT, *A.* **302**, 265). — Dünne Blättchen (aus Benzol). F: 65,5°. Leicht löslich in Äther, Wasser und Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Allophanyl-milchsäure-äthylester $C_7H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in eine absolut-ätherische Lösung von Milchsäureäthylester (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1574). — Feine Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert mit Ammoniak Biuret.

Carbäthoxymethyläther-milchsäure-äthylester, Methyldiglykolsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Glykolsäureäthylesters und α-Brom-propionsäure-äthylester oder aus der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters und Chloressigsäureäthylester in Äther (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **145**, 71). — Flüssig. Kp_{20}: 122—125°. D^{20}: 1,0743. Unlöslich in Wasser. — Gibt beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge Methyldiglykolsäure.

Dilactylsäurediäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = O[CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters in Äther und α-Chlor- oder α-Brom-propionsäure-äthylester (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **144**, 979). — Farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Kp_{15}: 110—112°; D^{20}: 1,1051; unlöslich in Wasser (J., G., *C. r.* **144**, 980). — Verwandelt sich beim Auflösen in kaltem konz. wäßr. Ammoniak und Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in Dilactylsäurediamid (S. 284) (J., G., *C. r.* **145**, 72).

N-Nitro-carbaminyl-milchsäure-äthylester $C_6H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbaminylmilchsäureäthylester und Äthylnitrat in konz. Schwefelsäure bei 0° (THIELE, DENT, *A.* **302**, 266). — Farblose Tafeln. F: 68°. Sehr leicht löslich

in Äther, Alkohol und Wasser, unlöslich in Ligroin. — $AgC_6H_9O_6N_2 + H_2O$. Große Prismen. Zersetzt sich bei 50°. Explodiert bei raschem Erhitzen.

Milchsäureäthylesternitrat $C_5H_9O_5N = CH_3 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* **3**, 532). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 178°. D^{13}: 1,1534.

α-Propyloxy-propionsäure-propylester, Propyläthermilchsäure-propylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumpropylat und α-Brom-propionsäure-propylester (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 871). — Kp: 187—188°.

α-Oxy-propionsäure-isopropylester, Milchsäureisopropylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit Isopropylalkohol auf 170° unter Druck (SILVA, *Bl.* [2] **17**, 97). — Kp: 166—168°. Löslich in Wasser.

α-Isopropyloxy-propionsäure-isopropylester, Isopropyläthermilchsäure-isopropylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH[O \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Milchsäureisopropylester, Natrium und Isopropyljodid (SILVA, *Bl.* [2] **17**, 97). — Unlöslich in Wasser.

α-Oxy-propionat des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **dl-Milchsäure-d-amylester** $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit aktivem Amylalkohol (SIMON, *Bl.* [3] **11**, 766). Beim Einleiten von HCl in die kalt gehaltene Lösung der Milchsäure in aktivem Amylalkohol (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 721). — Kp_{11}: 92° (S.); Kp_{22}: 105° (korr.); D_4^{20}: 0,9672 (W.). $[\alpha]_D$: +2,5° (S.), +2,64° (W.).

Allophanylmilchsäureisoamylester $C_{10}H_{18}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine amylalkoholische Lösung der Allophanylmilchsäure (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1577). — F: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Methylen-milchsäure $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot \underset{\lfloor__O__\rfloor}{CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2}$ s. Syst. No. 2738.

Äthyliden-milchsäure $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot \underset{\lfloor__O__\rfloor}{CH \cdot CO \cdot O \cdot CH} \cdot CH_3$ s. Syst. No. 2738.

Lactylmilchsäure, „Milchsäureanhydrid" $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure auf 130—140° (PELOUZE, *A.* **53**, 114; ENGELHARDT, *A.* **70**, 242), und auch schon beim Stehen in einer trockenen Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur (WISLICENUS, *A.* **164**, 181). Aus Kaliumlactat und α-Brom-propionsäure bei 100—120° (VON DER BRÜGGEN, *Z.* **1869**, 338). — Blaßgelbe, amorphe, leicht schmelzbare Masse, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Äther (P.). Zerfällt bei 250—260° in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetaldehyd, Lactid und Citraconsäure (P.; E.). Einbasische Säure, deren Salze höchst unbeständig sind. — Geht beim Kochen mit Wasser allmählich, bei der Einw. von Alkalien sofort in Milchsäure über (P.). Ammoniak, in die ätherische Lösung geleitet, gibt einen Niederschlag von Ammoniumlactat, während Lactamid $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ in Lösung bleibt (WISLICENUS, *A.* **133**, 261).

Lactylmilchsäure-äthylester $C_8H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-propionsäure-äthylester und Kaliumlactat in alkoholischer Lösung bei 100° in geschlossenem Rohr (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 112). Durch Erhitzen von Milchsäureäthylester in geschlossenem Rohr auf 250° neben Lactid (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **144**, 425). — Farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Kp: 235° (W., F.), 215—220°; Kp_{15}: 110—120° (J., G.). D^0: 1,134 (W., F.), 1,096 (J., G.). — Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser. Wird durch heißes Wasser, namentlich in Gegenwart eines Alkalis, zu Milchsäure und Alkohol verseift (W., F.; J., G.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Milchsäureäthylester (J., G.).

Äthylätherlactylmilchsäure-äthylester (?) $C_{10}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus α-Chlor-propionsäure-äthylester mit Natriummilchsäureester $CH_3 \cdot CH(ONa) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ in geschlossenem Rohr bei 110—120° (VON DER BRÜGGEN, *A.* **148**, 224; vgl. dagegen JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **144**, 979). — Siedet im Vakuum bei 190°. — Wird von wäßr. konz. Kali kaum angegriffen. Mit alkoholischem Kali erhält man Milchsäure und α-Äthoxy-propionsäure. Ätherisches Ammoniak erzeugt bei 150° ein öliges Amid $C_8H_{15}O_4N$, das sich nicht in Wasser löst, beim Kochen mit Ätzkali, in Milchsäure und α-Äthoxy-propionsäure zerfällt und beim längeren Kochen mit ätherischem oder alkoholischem Ammoniak unverändert bleibt.

Lactyllactylmilchsäure $C_9H_{14}O_7 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Milchsäure mehrere Stunden unter 25 mm Druck auf 90—100°, destilliert darauf das Produkt und behandelt die zwischen 220° und 250° (unter 25 mm) übergehende Fraktion, ein Gemisch von Lactid und Lactyllactylmilchsäure, mit kaltem Äther; das Lactid scheidet sich beim Erkalten der Lösung ab, während die Lactyllactylmilchsäure in Lösung bleibt und durch Konzentrieren der Lösung und tagelanges Abkühlen derselben unter 0° zum Auskrystallisieren gebracht wird (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **140**, 502). — Farblose, strahlig gruppierte Nadeln aus Äther. F: 39°. Kp_{20}: 235—240°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Ist sehr hygroskopisch. — Geht in Berührung mit Wasser allmählich in 3 Mol. Milchsäure über.

Lactid $\begin{matrix} CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ und **Dilactylsäureanhydrid** $O<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\CH(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>O$ s. Syst. No. 2759.

α-Acetoxy-propionsäure-chlorid, Acetylmilchsäure-chlorid $C_5H_7O_3Cl = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Acetylmilchsäure und Phosphoroxychlorid (ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **37**, 3973). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 56°; Kp_{760}: 150° (teilweise Zers.). D_4^{17}: 1,1920. n_D^{17}: 1,4241. — Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Acetylmilchsäure.

Propanol-(2)-amid-(1), α-Oxy-propionsäure-amid, Milchsäureamid, Lactamid $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Milchsäureäthylester und Ammoniakgas (BRÜNING, *A.* **104**, 197). Beim Sättigen von Lactid (Syst. No. 2759) (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 108) oder von Lactylmilchsäure (WISLICENUS, *A.* **133**, 259) mit Ammoniakgas. — Strahligkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). F: 74° (W.). — Nimmt keine Metalloxyde auf (B.). Oxydation mit Permanganat: JOLLES, *J. pr.* [2] **63**, 517. Vereinigt sich mit Formaldehyd in Barytwasser zu N-[Oxymethyl]-milchsäureamid (s. u.) (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 140).

α-Oxy-propionsäure-isoamid (?), Milchsäureisoamid (?), „Lactiminohydrin" (?) $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot OH$ (?). Zur Molekulargröße und Konstitution in freiem Zustande vgl. HANTZSCH, VÖGELEN, *B.* **34**, 3142. — *B.* Bei der Einw. von Wasser auf einen freien Milchsäure-iminoäther (ESCHWEILER, D. R. P. 97558; *C.* **1898** II, 527). — F: 135°. Löslich in 73—74 Tln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. — Die wäßr. Lösung gibt mit Zinkchlorid eine Fällung von milchsaurem Zink. — Hydrochlorid. F: 162°. — Sulfat. F: 198°.

N-[Oxymethyl]-milchsäureamid $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Formaldehydlösung und Lactamid in Gegenwart von Baryt (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 140). — *Farblose Pyramiden (aus absolutem Alkohol).* F: 82—84°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N'-Dilactyl-harnstoff $C_7H_{12}O_5N_2 = [CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf Milchsäureäthylester und Harnstoff in siedendem Alkohol (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 328). Beim Kochen von Lactylcyanamid $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ mit 10%iger Schwefelsäure (C., H.). — Prismen. Beginnt bei 47° zu erweichen und schmilzt bei 49—50°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, leicht in Chloroform; unlöslich in Petroläther. — $Ag_2C_7H_{10}O_5N_2 + 1^1/_2 H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — $CaCu(C_7H_{10}O_5N_2)_2$. Ultramarinblau. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löslich in überschüssiger Kupferchlorid-Lösung.

N-Cyan-milchsäureamid, Lactylcyanamid $C_4H_6O_2N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Man versetzt eine konz. alkoholische Lösung von 16 g Kaliumcyanamid mit 29 g Lactid (Syst. No. 2759), digeriert bei 100°, sättigt die Lösung mit CO_2, filtriert von Kaliumcarbonat ab und verdampft das (mehrmals mit Wasser geschüttelte) Filtrat bei 100° (MERTENS, *J. pr.* [2] **17**, 31). *Durch Einw. von Natriumäthylat auf Milchsäureäthylester und Thioharnstoff in* siedendem absolutem Alkohol, neben Lactylthiocyanat (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 337). — Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Beginnt bei 208° zu erweichen, schmilzt bei 212° (M.; C., H.). Leicht löslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol; fast unlöslich in Äther und Benzol, sehr leicht löslich in kalten kaustischen Alkalien (C., H.). — Geht beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure in Dilactylharnstoff (s. o.) über (C., H.). — $AgC_4H_5O_2N_2$. Weißer käsiger Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Salpetersäure (M.).

α-Methoxy-propionsäure-amid, Methyläthermilchsäure-amid $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Methoxy-propionsäure-nitril und Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 315). — Krystalle. F: 81°.

α-Äthoxy-propionsäure-amid, Äthyläthermilchsäure-amid $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionamid in die Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (BLACHER, *B.* **28**, 2353). Aus α-Äthoxy-propionsäure-äthylester bei 24-stündigem Stehen mit wäßr. Ammionak (WURTZ, *A. ch.* [3] **59**, 174). Beim Erhitzen von α-Äthoxy-propionsäure-nitril mit viel Wasser auf 190° (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 235). Eine Lösung von α-Äthoxy-propionsäure-nitril in 3—4 Mol.-Gew. Eisessig wird in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt und die Lösung im Vakuum fraktioniert (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 58; *A. ch.* [7] **12**, 252). Aus α-Äthoxy-propionsäure-nitril und Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Natriumsuperoxyd (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 314). — Blätter. F: 62—63° (W.), 63° (G.), 64° (C.). Kp_{761}: 219°; löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W.). — Wird durch Kalilauge in Ammoniak und α-Äthoxy-propionsäure gespalten (W.).

α-Acetoxy-propionsäure-acetylamid, Acetylmilchsäure-acetamid $C_7H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes aus Acetylchlorid und Milchsäurenitril (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 55). — F: 73°. Kp_{15}: 178—180°. Die Lösung in 2 Tln. warmem Wasser erstarrt unter Bildung eines Hydrates.

Bis-[α-acetoxy-propionyl]-amin, Bis-[acetyllactyl]-amin $C_{10}H_{15}O_6N = [CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO]_2NH$. *B.* Durch Zersetzung des Acetylmilchsäure-imidchlorids (s. u.) mit Eiswasser (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 56; *A. ch.* [7] **12**, 248). — Nadeln. F: 110°. Schwer löslich in Wasser. — Wird von Wasser bei 150° zerlegt in Ammoniak, Milchsäure und Essigsäure.

α-Isovaleryloxy-propionsäure-amid, Isovalerylmilchsäure-amid $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 33 g Isovalerylchlorid und 25 g Lactamid in 125 g Pyridin unter Kühlung (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 142). — Farbloses Öl, das zu einer weichen, an der Luft zerfließlichen Masse erstarrt. Siedet im Vakuum bei 157° bis 158°. Löslich in ca. 52 Tln. Wasser.

Methyldiglykolsäure-diamid $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Auflösen von Methyldiglykolsäurediäthylester (S. **281**) in kaltem konz. wäßr. Ammoniak und Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **145**, 72). — Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 126°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 150° unter Verlust von Ammoniak unreines Methyldiglykolsäure-imid $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \\ CO \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

Dilactylsäure-diamid $C_6H_{12}O_3N_2 = O[CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Auflösen von Dilactylsäurediäthylester (S. 281) in kaltem konz. wäßr. Ammoniak und Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **145**, 72). — Farblose Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Geht beim Erhitzen auf 160—170° in Dilactylsäure-imid $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \\ CO \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) über.

α-Oxy-propion-iminopropyläther, Lactiminopropyläther $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Milchsäurenitril, Propylalkohol und Chlorwasserstoff (PINNER, *B.* **23**, 2947). — Hydrochlorid $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Lange Nadeln, die bei 68—69° unter Zersetzung schmelzen.

α-Oxy-propion-iminoisoamyläther, Lactiminoisoamyläther $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_5H_{11}$. — Hydrochlorid $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Nadeln, die bei 69° unter Zerfall in Isoamylchlorid und Lactamid schmelzen (PINNER, *B.* **23**, 2947).

Acetylmilchsäure-imidchlorid $C_5H_8O_2NCl = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CCl:NH$. *B.* Aus Acetylmilchsäurenitril und HCl (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 243). — Wird von kaltem Wasser in NH_4Cl und Bis-[acetyllactyl]-amin $[CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO]_2NH$ (s. o.) zerlegt.

Propanol-(2)-nitril-(1), α-Oxy-propionsäure-nitril, Milchsäurenitril, Acetaldehydcyanhydrin $C_3H_5ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetaldehyd und Cyanwasserstoff durch 10—12-tägiges Stehen bei 20—30° (SIMPSON, GAUTIER, *C. r.* **65**, 414; *Z.* **1867**, 660; GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 148; vgl. COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 239) oder rascher nach Zufügen von 1—2 Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat oder Kaliumcyanid bei gewöhnlicher Temperatur (ULTÉE, *R.* **28**, 7, 250). — Bleibt bei —21° flüssig (S., G.). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 182—184° (S., G.); Kp_{30}: 102° (ohne Zers.) (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 196 Anm.); Kp_{17}: 90° (ULTÉE, *R.* **28**, 251). D^{14}: 0,9959 (U.); $D_4^{18,4}$: 0,9919 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); $D_{4\,vac}^{25}$: 0,9826; $D_{4\,vac}^{0}$: 1,0048 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 227). Innere Reibung bei 0° und 25°: WA. In Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältnis löslich (S., G.). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und

Schwefelkohlenstoff (U.). n_D^{14}: 1,40644 (U.); $n_\alpha^{18,4}$: 1,40374; $n_D^{18,4}$: 1,40582; $n_\gamma^{18,4}$: 1,41454 (Br.). Molekulare Verbrennungswärme: 421,15 Cal. (konstantes Volum) (Berthelot, André, *C. r.* **128**, 961). Elektrisches Leitvermögen: Walden, *Ph. Ch.* **46**, 153. Dielektrizitätskonstante: Wa., *Ph. Ch.* **46**, 178. Ionisierungsvermögen: Wa., *Ph. Ch.* **54**, 191. — Kalilauge spaltet in HCN und Acetaldehyd (resp. Aldehydharz) (Simpson, Gautier). Zerfällt mit konz. Salzsäure in Salmiak und Milchsäure (S., G.) Gibt mit Natriumcyanessigester in Alkohol den $\alpha.\beta$-Dicyan-buttersäure-äthylester $CH_3\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Higson, Thorpe, *Soc.* **89**, 1462).

α-Methoxy-propionsäure-nitril, Methyläthermilchsäure-nitril $C_4H_7ON = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Methyl-$\alpha$-chloräthyl-äther $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_3$ und Cuprocyanid (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 315). — Kp_{729}: 118°. D_4^{20}: 0,893. n_D^{20}: 1,382. Molekularrefraktion: G. Läßt sich durch Alkylmagnesiumverbindungen in Ketone $CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot R$ überführen (G., *A. ch.* [8] **16**, 322).

α-Äthoxy-propionsäure-nitril, Äthyläthermilchsäure-nitril $C_5H_9ON = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* 1,5 Liter Äther werden mit 100 g Chlorcyan versetzt und ca. $^1/_2$ Jahr lang der Einw. der Sonne ausgesetzt (Colson, *Bl.* [3] **13**, 232; *A. ch.* [7] **12**, 234). Aus α-Chlordiäthyläther $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und Cuprocyanid (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 313). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Äthoxy-propionsäure-amid (C.). — Farblose Flüssigkeit von rettigartigem Geruch. Kp_{765}: 131° (C.); Kp_{730}: 129—130° (G.). D^0: 0,894; D^{12}: 0,882; D^{32}: 0,864 (C.); D_4^{16}: 0,878 (G.). n_D^{16}: 1,390 (G.). Molekularrefraktion: G. Schwer löslich in Wasser (C.). Mischbar mit Äther, Alkohol und Eisessig (C.). — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 145° — selbst bei Gegenwart von Silberacetat — nicht verändert (C.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 190° entsteht α-Äthoxy-propionsäure-amid (C.). Dasselbe Amid entsteht beim Einleiten von HCl in ein abgekühltes Gemisch aus dem Nitril und 3—4 Mol.-Gew. Eisessig (C.). Läßt sich durch Organomagnesiumverbindungen in Ketone $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot R$ überführen (G.).

α-Propyloxy-propionsäure-nitril, Propyläthermilchsäure-nitril $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus [$\alpha$-Chlor-äthyl]-propyl-äther $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ und Cuprocyanid (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 316). — Kp_{727}: 150°. D_4^{20}: 0,866. n_D^{20}: 1,398. Molekularrefraktion: G.

α-Isobutyloxy-propionsäure-nitril, Isobutyläthermilchsäure-nitril $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CN$. *B.* Aus [$\alpha$-Chlor-äthyl]-isobutyl-äther $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ und Cuprocyanid (Gauthier, *A. ch.* [8] **16**, 316). — Flüssig. Kp_{721}: 155—158°. D_4^{20}: 0,848. n_D^{20}: 1,402. Molekularrefraktion: G.

α-Acetoxy-propionsäure-nitril, Acetylmilchsäure-nitril $C_5H_7O_2N = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Milchsäurenitril und Acetylchlorid (Henry, *B.* **24** Ref., 72; Colson, *Bl.* [3] **13**, 235; *A. ch.* [7] **12**, 241) unter Eiskühlung (Anschütz, Bertram, *B.* **37**, 3974). — Flüssig. Wird bei —75° fest (C.). Kp_{750}: 167° (C.); Kp_8: 73°; Kp_{760}: 172—173° (A., B.). D^0: 1,052; D^{14}: 1,032 (C.). Löslich in 25 Tln. Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig (C.). Dielektrizitätskonstante: Walden, *Ph. Ch.* **46**, 178. — Wird durch Silbernitrat nicht gefällt; wird beim Erhitzen mit Alkalien oder Silberacetat oder mit Wasser auf 140° in Acetaldehyd, Essigsäure und Blausäure gespalten (C.).

α-Propionyloxy-propionsäure-nitril, Propionylmilchsäure-nitril $C_6H_9O_2N = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Propionsäurechlorid auf Milchsäurenitril (Colson, *A. ch.* [7] **12**, 243). — Flüssig. Kp_{760}: 181—182°. D^0: 1,022; D^{18}: 1,004. Löslich in 30 Tln. Wasser.

Propanol-(2)-amidin-(1), α-Oxy-propionamidin, Lactamidin $C_3H_8ON_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Oxy-propion-iminoisoamyläther und alkoholischem Ammoniak (Pinner, *B.* **23**, 2947). — $C_3H_8ON_2 + HCl$. Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. — $C_3H_8ON_2 + HNO_3$. F: 84°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Propanol-(2)-amidoxim-(1), α-Oxy-propenyl-amidoxim, Milchsäure-amidoxim $C_3H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetaldehydcyanhydrin mit berechneten Mengen Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in konz. wäßr. Lösungen (H. Schiff, *A.* **321**, 368). — Farblose Tafeln (aus Äthylacetat). F: 115°. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge ein bei 188—189° schmelzendes Benzoylderivat. Das Kupfersalz löst sich in Kali mit violetter Färbung (Sch., *A.* **321**, 366).

α-Oxy-propionsäure-hydrazid, Milchsäure-hydrazid $C_3H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von milchsaurem Hydrazin (Curtius, Franzen, *B.* **35**, 3240).

Substitutionsprodukte.

3-Chlor-propanol-(2)-säure-(1), β-Chlor-α-oxy-propionsäure, β-Chlor-milchsäure $C_3H_5O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetaldehyd $CH_2Cl\cdot CHO$ durch Einw. von Blausäure und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (FRANK, *A.* **206**, 339, 344; vgl. auch: GLINSKY, *Z.* **1870**, 514; *B.* **6**, 1256). Bei der Oxydation von α-Epichlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH\cdot CH_2$ (Syst. No. 2362) (v. RICHTER, *J. pr.* [2] **20**, 193) oder von
>O<

Monochlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (ERLENMEYER, *B.* **13**, 458) mit Salpetersäure. Zur Frage der Bildung aus Glycerinsäure und rauchender Salzsäure vgl.: WERIGO, MELIKOW, *B.* **12**, 178; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 417; MELIKOW, *J. pr.* [2] **61**, 555. Durch Addition von Chlorwasserstoff an Glycidsäure $CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2572) (MELIKOW, *B.* **13**, 273)
>O<

oder von unterchloriger Säure an Acrylsäure, neben α-Chlor-hydracrylsäure $HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H$ (MELIKOW, *B.* **12**, 2227; **13**, 2154; Ж. **13**, 157). — Rhombisch bipyramidale (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **4**, 573; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 220) Krystalle (aus Äther). F: 78° (MELIKOW, *B.* **13**, 2153). Verflüchtigt sich weder für sich noch mit Wasserdämpfen (FR., *A.* **206**, 345). Äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Äther (v. RI.). — Liefert mit Ammoniak β-Amino-milchsäure $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (ER., *B.* **13**, 460, 1077). Wird von alkoholischem Natron in Glycidsäure übergeführt (ER., *B.* **13**, 458). Mit Silberoxyd und Wasser entsteht Glycerinsäure $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (FR., *A.* **206**, 349). — β-Chlor-milchsäure bezw. ihr Natriumsalz zerfällt beim Kochen der wäßr. Lösung in Acetaldehyd, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff bezw. Chlornatrium (ER., *B.* **13**, 309; REISSE, *A.* **257**, 337). Wird von rauchender Salzsäure bei 100° nicht verändert (MELIKOW, *B.* **13**, 274).

Die Salze krystallisieren meist gut, bis auf das Bariumsalz und Bleisalz, die äußerst löslich sind (FRANK, *A.* **206**, 345). — $Cu(C_3H_4O_3Cl)_2$. Grüne Blättchen (FRANK). — $AgC_3H_4O_3Cl$. Krystallbüschel. Leicht zersetzlich durch Wärme und Licht. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Silberchlorid, Kohlendioxyd und Acetaldehyd (GLINSKY, *Z.* **1870**, 515). — $Ca(C_3H_4O_3Cl)_2 + 3H_2O$. Tafeln oder Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (FRANK, *A.* **206**, 345), sehr leicht in Alkohol (v. RICHTER, *J. pr.* [2] **20**, 194). — $Ba(C_3H_4O_3Cl)_2$. Unlöslich in Alkohol (MELIKOW, Ж. **13**, 158). — $Zn(C_3H_4O_3Cl)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (FRANK), unlöslich in Alkohol (MELIKOW, *B.* **13**, 2153). — $Mn(C_3H_4O_3Cl)_2 + 3H_2O$. Rosenrote Blättchen (FRANK).

Methylester $C_4H_7O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der β-Chlor-milchsäure mit Chlorwasserstoff (FRANK, *A.* **206**, 347). — Flüssig. Kp: 185—187°.

Äthylester $C_5H_9O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (FRANK, *A.* **206**, 347). — Krystallmasse. F: 37°. Kp: 205°.

3.3-Dichlor-propanol-(2)-säure-(1), β.β-Dichlor-α-oxy-propionsäure, β.β-Dichlor-milchsäure $C_3H_4O_3Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dichloracetaldehyd $CHCl_2\cdot CHO$, Blausäure und Salzsäure (GRIMAUX, ADAM, *B.* **10**, 903). — *Darst.* Ein Gemenge von Dichloracetaldehyd und Blausäure bleibt 15 Stunden kalt stehen, dann erhitzt man es 8 Stunden lang im Wasserbade, gibt hierauf das doppelte Volumen Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang; die Flüssigkeit wird nun im Vakuum destilliert, der Rückstand durch alkoholfreien Äther ausgezogen und der Äther im Vakuum verdunstet (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **34**, 29; vgl. auch REISSE, *A.* **257**, 335). — Zerfließliche Tafeln. F: 76,5—77°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in Chlornatrium, Kohlendioxyd und Chloracetaldehyd (R.).

Äthylester $C_5H_8O_3Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dichlor-milchsäure mit Alkohol und HCl (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **34**, 30). Entsteht auch in geringer Menge bei der Einw. von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von β.β.β-Trichlor-milchsäure-äthylester (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 88). — Kp: 219—222° (P., B.; G., A.).

Nach RUDNEW (Ж. **7**, 162) siedet der aus Trichlormilchsäureäthylester durch Reduktion mit Zink und Salzsäure dargestellte Dichlormilchsäureäthylester bei 205—206° unter starker Zersetzung.

3.3.3-Trichlor-propanol-(2)-säure-(1), β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäure, β.β.β-Trichlor-milchsäure $C_3H_3O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 60-stündigem Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1000 g Glycerin (D: 1,25) und 50 g Jod (ZAHARIA, *Bulet.* **4**, 134; *C.* **1896** I, 100). Beim Digerieren von β.β.β-Trichlormilchsäure-nitril (Chloralcyanhydrin, S. 288) mit konz. Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *B.* **5**, 210; *A.* **179**, 79). Bei der Einw. von Wasser auf Trichlormilchsäure-trichloräthylidenester

$\overset{CCl_3 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot CCl_3}{O \text{———} CO}$ (Syst. No. 2738) (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 129). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. rohes Trichlormilchsäurenitril mit 2 Tln. Salzsäure und leitet, ohne abzukühlen, Chlorwasserstoff ein, bis klare Lösung erfolgt, dann digeriert man auf dem Wasserbade, bis die Blausäure verschwunden ist, verdunstet die Lösung und zieht den Rückstand mit 2 Tln. Äther aus (PINNER, *B.* **17**, 1997).

Prismen. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 105—110° (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 81), 115—118° (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 132), wasserfrei bei 124° (ZAHARIA, *C.* **1896** I, 101). Kp_{45}: 140—170° (Z.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (Z.). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKI, *Ph. Ch.* **27**, 596. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}65 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 194), $4{,}733 \times 10^{-3}$ (NERNST, HOHMANN, *Ph. Ch.* **11**, 388). — Bei 5—6-stündigem Erwärmen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid entsteht Tetrachlorpropionylchlorid $CCl_3 \cdot CHCl \cdot COCl$ (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 132). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in Dichloracetaldehyd $CHCl_2 \cdot CHO$, Kohlendioxyd und Chlornatrium (REISSE, *A.* **257**, 331; vgl. KÖTZ, *C.* **1909** II, 2136). — Trichlormilchsäure wird durch Alkalien in Chloral und Ameisensäure zerlegt (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 81). Mit heißem überschüssigem Barytwasser entsteht Dichloressigsäure (PINNER, *B.* **18**, 757). Trichlormilchsäure liefert bei 3—4-tägigem Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak Glykosin $\begin{matrix} CH \cdot NH \\ CH \cdot N \end{matrix} \!\!> C \cdot C \!\!< \begin{matrix} NH \cdot CH \\ N \cdot CH \end{matrix}$ (Syst. No. 4021) (PINNER, *B.* **17**, 2000). Bei gelindem Erwärmen von Trichlormilchsäure in wäßr. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unter stetem Zusatz von Natriumcarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion wird Glyoxim HON:CH·CH:NOH gebildet (PI., *B.* **17**, 2001). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die mit Natriumcarbonat neutralisierte Trichlormilchsäure entsteht Glyoxalosazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: CH \cdot CH: N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1966) (PI., *B.* **17**, 2001). Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure mit überschüssigem wasserfreiem Chloral in geschlossenem Rohr entsteht Trichlormilchsäure-trichloräthylidenester (Syst. No. 2738) (WALLACH, *A.* **193**, 11). Beim Erhitzen mit Harnstoff und Wasser wird Glykoluril $CO \!\!< \begin{matrix} NH \cdot CH \cdot NH \\ NH \cdot CH \cdot NH \end{matrix} \!\!> CO$ (Syst. No. 4132) gebildet (PINNER, *B.* **17**, 1997; BILTZ, *B.* **40**, 4809).

Die Salze können aus der Säure und freien Basen oder kohlensauren Salzen nur in der Kälte erhalten werden (PI., BISCH., *B.* **5**, 211; *A.* **179**, 81). — $NH_4C_3H_2O_3Cl_3$. Krystallrinden (PI., BISCH., *A.* **179**, 81). — $KC_3H_2O_3Cl_3$. Prismen (PI., BISCH.).

β.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propionsäure, Acetyl-β.β.β-trichlor-milchsäure $C_5H_5O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von β.β.β-Trichlor-milchsäure mit Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1061). — Krystallisiert gut aus Benzol. F: 65°.

β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäure-methylester, β.β.β-Trichlor-milchsäure-methylester $C_4H_5O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-milchsäure und Methylalkohol in geschlossenem Rohr (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 84). Bei der Einw. von Methylalkohol auf Trichlormilchsäure-tetrachloräthylidenester $\overset{CCl_3 \cdot CCl \cdot O \cdot CH \cdot CCl_3}{O \text{———} CO}$ (Syst. No. 2738) (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 124). — Flüssig. Kp_{12}: 98—100°.

β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäure-äthylester, β.β.β-Trichlor-milchsäure-äthylester $C_5H_7O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trichlormilchsäure-trichloräthylidenester (Syst. No. 2738) mit absolutem Alkohol bei 140—150° (WALLACH, *A.* **193**, 8), oder aus Trichlormilchsäure-tetrachloräthylidenester mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (neben Trichloressigsäureäthylester) (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 124). Aus Trichlormilchsäure mit absolutem Alkohol und HCl (PINNER, BISCHOFF, *B.* **3**, 212; *A.* **179**, 83). — *Darst.* Man löst 3 Tle. Trichlormilchsäurenitril in 1 Tl. Alkohol, leitet in die im schwachen Sieden gehaltene Lösung HCl ein und digeriert, solange die Lösung nach Versetzen mit Natronlauge noch Blausäurereaktion zeigt, gießt dann die Lösung in die vierfache Menge kalten Wassers und saugt den gefällten Trichlormilchsäureester ab; den Rest des Esters gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther (PINNER, *B.* **18**, 754). — Tafeln. F: 66—67° (PI., B.). Kp: 233—237° (W.); Kp_{93}: 161,5—162,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 424); Kp_{12}: 110—113° (AN., HA., *A.* **253**, 125). D^{63}_{63}: 1,4189; D^{72}_{72}: 1,4147 (PE.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter kalter Kalilauge und daraus durch Kohlendioxyd fällbar (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 1940 Anm.). — Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester mit Natronlauge oder Barytwasser entstehen Tartronsäure und Dichloressigsäure (PINNER, *B.* **18**, 753, 2852). Wird in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure zu β.β-Dichlor-milchsäure-äthylester und β-Chlor-acrylsäure-äthylester $CHCl: CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ reduziert (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 85; WALLACH, *A.* **193**, 31; vgl. RUDNEW,

Ж. 7, 162); nach RUDNEW erhält man $\beta.\beta$-Dichlor-milchsäure-äthylester und wahrscheinlich in geringer Menge β-Chlor-milchsäure-äthylester, aber keinen β-Chlor-acrylsäure-äthylester.

$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-äthoxy-propionsäure-äthylester, Äthyläther-$\beta.\beta.\beta$-trichlor-milchsäure-äthylester $C_7H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Vermischen von Tetrachlorpropionylchlorid $CCl_3\cdot CHCl\cdot COCl$ mit Äthylalkohol (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 134). — Flüssig. Kp_{12}: 128—130°. D_4^{20}: 1,34115.

$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-propionsäure-propylester, $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-milchsäure-propylester $C_6H_9O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlormilchsäure-tetrachloräthylidenester und Propylalkohol (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 126). — Öl. Kp: 248° bis 250°; Kp_{12}: 115—117°. D_4^{20}: 1,51628.

$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-propionsäure-isobutylester, $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-milchsäure-isobutylester $C_7H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Trichlormilchsäure und Isobutylalkohol (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 84). Aus Trichlormilchsäure-tetrachloräthylidenester und Isobutylakohol (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 127). — Dickflüssig. Kp: 236—238°; Kp_{12}: 111—112°; D_4^{20}: 1,53216 (A., H.).

Methylen-trichlormilchsäure $C_4H_3O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_2$ (with ring O bridging CH and CH_2) s. Syst. No. 2738.

3.3.3-Trichlor-propanol-(2)-amid-(1), $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-propionsäure-amid, $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-milchsäure-amid $C_3H_4O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man vermischt eine Lösung von Trichlormilchsäurenitril in Eisessig nach und nach mit konz. Schwefelsäure, fällt nach einigen Tagen mit Wasser und zieht das Amid mit Äther aus (PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1061). — Feine Nadeln. F: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol oder Äther, schwerer in Benzol (P., F.). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol, Äther und Chloroform: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **93**, 888.

$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-acetoxy-propionsäure-amid, Acetyl-$\beta.\beta.\beta$-trichlor-milchsäure-amid $C_5H_6O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Die Lösung von Acetyl-trichlormilchsäurenitril in möglichst wenig Eisessig wird allmählich mit der dreifachen Menge konz. Schwefelsäure und nach einigen Tagen mit Wasser versetzt und dann mit Äther ausgeschüttelt (PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1060). — Feine Nadeln. F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3.3.3-Trichlor-propanol-(2)-nitril-(1), $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-propionsäure-nitril, $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-milchsäure-nitril, Chloralcyanhydrin $C_3H_2ONCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Chloral mit Blausäure (HAGEMANN, *B.* **5**, 152; PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 77). — *Darst.* Man läßt die Lösung von 1 Tl. Chloralhydrat in 1 Tl. Blausäure (von 10—12%) einen Tag lang stehen, digeriert dann mehrere Stunden lang am Kühler und verdunstet hierauf auf dem Wasserbade bis der Blausäuregeruch vollständig verschwunden ist; beim Erkalten scheidet sich das Nitril krystallinisch ab (PINNER, *B.* **17**, 1997). — Krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff (oder Wasser) in dünnen Tafeln (H.). F: 61° (P., B.). Siedet nicht unzersetzt bei 215—220° (PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1059). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (H.). — Konz. Salzsäure erzeugt Trichlormilchsäure (P., B., *B.* **5**, 210; *A.* **179**, 79). Silbernitrat gibt erst beim Erwärmen einen Niederschlag von Silbercyanid (H.). Mit wäßr. Ammoniak entsteht Dichloracetamid $CHCl_2\cdot CO\cdot NH_2$ (P., F., *B.* **10**, 1066). Gibt in absolutem Alkohol mit hochkonzentrierter Kalilauge oder beim Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180° Dichloressigsäureäthylester neben Blausäure und Kaliumchlorid bezw. Ammoniumchlorid (WALLACH, *B.* **10**, 1527). Beim Kochen mit Alkohol und entwässertem Natriumacetat entstehen Dichloressigsäureäthylester, Blausäure und Chlornatrium (WALLACH, *B.* **10**, 2122). — Quantitative Bestimmung: KAISER, SCHAERGES, *J.* **1888**, 1519; UTESCHER, *J.* **1888**, 1520.

$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-acetoxy-propionsäure-nitril, Acetyl-$\beta.\beta.\beta$-trichlor-milchsäure-nitril $C_5H_4O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Trichlormilchsäurenitril mit $^2/_3$ Tln Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1059). — Große Krystalle. F: 31°. Siedet unzersetzt bei 208°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Petroläther. — Durch konz. Schwefelsäure wird es in der Kälte in das Amid der Acetyltrichlormilchsäure übergeführt. Wäßr. Ammoniak erzeugt Dichloracetamid. Bei der Einw. von Ammoniumacetat auf eine alkoholische Lösung des Nitrils entsteht Dichloressigsäureäthylester neben wenig Dichloracetamid. Physiologische Wirkung: PINNER, FUCHS.

3.3.3-Trichlor-propanol-(2)-amidoxim-(1), $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-propenyl-amidoxim, $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-milchsäure-amidoxim $C_3H_5O_2N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Trichlormilchsäurenitril und berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Natriumcarbonats in konz. wäßr. Lösungen (RICHTER, *B.* **24**, 3676; H. SCHIFF, *A.* **321**, 369). — Blättchen (aus Wasser). F: 156—157° (SCH.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (R.). — $C_3H_5O_2N_2Cl_3 + HCl$. Blättchen (R.). — $(HO)_2Cu_2C_3H_3O_2N_2Cl_3$ (SCH.).

3-Brom-propanol-(2)-säure-(1), β-Brom-α-oxy-propionsäure, β-Brom-milchsäure $C_3H_5O_3Br = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Addition von Bromwasserstoff an Glycidsäure $CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2572) (MELIKOW, Ж. 13, 223; *B.* **13**, 958). — Prismatische Krystalle (aus Äther). F: 89—90°. In allen Verhältnissen löslich in Wasser und Äther.

3.3-Dibrom-propanol-(2)-säure-(1), β.β-Dibrom-α-oxy-propionsäure, β.β-Dibrom-milchsäure $C_3H_4O_3Br_2 = CHBr_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β.β-Dibrom-milchsäure-nitril mit starker Salzsäure (PINNER, *B.* **7**, 1501; *A.* **179**, 72). — Nicht krystallisierbar.

3.3-Dibrom-propanol-(2)-nitril-(1), β.β-Dibrom-α-oxy-propionsäure-nitril, β.β-Dibrom-milchsäure-nitril $C_3H_3ONBr_2 = CHBr_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Digerieren von Dibromacetaldehyd mit starker Blausäure (PINNER, *A.* **179**, 71). — Öl. — Wird durch Alkalien unter Rückbildung von Blausäure zerlegt, durch starke Salzsäure aber in β.β-Dibrom-milchsäure und Ammoniak gespalten.

3.3.3-Tribrom-propanol-(2)-säure-(1), β.β.β-Tribrom-α-oxy-propionsäure, β.β.β-Tribrom-milchsäure $C_3H_3O_3Br_3 = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Bromal, Blausäure und Salzsäure (PINNER, *B.* **7**, 1501). — *Darst.* Man digeriert 500 g Bromalhydrat mit 1000 g konz. Blausäure und 500 ccm Salzsäure (D: 1,19) zwei Tage am Wasserbade, setzt unter erneutem Salzsäurezusatz und Umschütteln die Digestion fort, bis beträchtliche Mengen Salmiak sich ausgeschieden haben, gießt von ausgeschiedenem Salmiak ab und digeriert unter Hinzufügen neuer Salzsäuremengen weiter bis zur vollständigen Verseifung des entstandenen Nitrils, dampft dann bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne ein, nimmt mit Äther auf und läßt die Lösung allmählich an der Luft verdunsten (WALLACH, *A.* **193**, 50). — Krystalle. F: 141—143° (W.). Sehr löslich in Wasser; zersetzt sich leicht beim Eindampfen der wäßr. Lösung (W.).

β.β.β-Tribrom-α-oxy-propionsäure-äthylester, β.β.β-Tribrom-milchsäure-äthylester $C_5H_7O_3Br_3 = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 44—46° (WALLACH, *A.* **193**, 52).

β.β.β-Tribrom-propanol-(2)-nitril-(1), β.β.β-Tribrom-α-oxy-propionsäure-nitril, β.β.β-Tribrom-milchsäure-nitril $C_3H_2ONBr_3 = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Bromalhydrat mit starker Blausäure (PINNER, *A.* **179**, 73). — Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Wird durch Alkalien unter Bildung von Blausäure zerlegt. Mit konz. Salzsäure entsteht β.β.β-Tribrom-milchsäure.

3-Jod-propanol-(2)-säure-(1), β-Jod-α-oxy-propionsäure, β-Jod-milchsäure $C_3H_5O_3I = CH_2I \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Chlor-milchsäure und Kaliumjodid bei 50° (GLINSKY, *B.* **6**, 1257). Aus Glycidsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure (MELIKOW, *B.* **14**, 937). — Prismen. F: 84—85° (G.), 100—101° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). — $Ca(C_3H_4O_3I)_2 + 3H_2O$ (M.). — $Zn(C_3H_4O_3I)_2$ (M.).

3-Nitro-propanol-(2)-säure-(1), β-Nitro-α-oxy-propionsäure, β-Nitro-milchsäure $C_3H_5O_5N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz des Nitromaleinsäureäthylesters $KO_2C \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit Barytwasser und zersetzt das entstehende Produkt (basisches Bariumsalz der Nitroäpfelsäure) mit verdünnter Salzsäure (HILL, BLACK, *Am.* **32**, 231, 238). — Weiße Prismen (aus Äther + Chloroform). F: 76—77°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Chloroform. — Läßt sich mit Zink und Salzsäure zu Isoserin $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ reduzieren. — $AgC_3H_4O_5N$. Nadeln. — Calciumsalz. Weiße Krystalle.

β-Nitro-α-acetoxy-propionsäure, Acetyl-β-nitro-milchsäure $C_5H_7O_6N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf β-Nitro-milchsäure (HILL, BLACK, *Am.* **32**, 239). — Weiße Oktaeder (aus Äther + Chloroform). F: 90—91°. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_5H_6O_6N$. Büschel weißer Nadeln. Zersetzt sich beim Erwärmen in wäßr. Lösung.

Schwefel- und Selen-Analoga der inaktiven Milchsäure.

Propanthiol-(2)-säure-(1), α-Mercapto-propionsäure, Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-propionsäure und einer konz. wäßr. Kaliumhydrosulfidlösung entsteht ein Gemisch von Thiomilchsäure und Thiodilactylsäure $S[CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 367; vgl. SCHACHT, *A.* **129**, 1; BÖTTINGER, *A.* **196**, 103). Thiomilchsäure wird erhalten durch Behandeln von α-Brom-propionsäure mit Alkalidisulfid und Reduktion der entstehenden Thiodilactylsäure mit granuliertem Zink und Schwefelsäure (HOLMBERG, MATTISON, *A.* **353**, 124). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Ammoniumhydrosulfid in geschlossenem Rohr (BÖTTINGER, *B.* **18**, 486). Man sättigt eine wäßr. Brenz-

traubensäurelösung in gelinder Wärme mit Schwefelwasserstoff, fügt konz. Salzsäure hinzu und unterhält durch Eintragen von Zink so lange eine Wasserstoff-Entwicklung, bis beim Abkühlen keine Trübung mehr auftritt (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 368, 376; **47**, 174; vgl. BÖTTINGER, *A.* **188**, 320). Aus α-Äthylxanthogen-propionsäure $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (S. 291) und Ammoniak (neben Xanthogenamid) (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 276; BILLMANN, *A.* **348**, 124). Durch Reduktion von Dithiodilactylsäure $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (S. 292) mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 372). Durch Kochen der Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot NH \\ S\text{———}C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit Barytwasser (DIXON, *Chem. N.* **67**, 238) oder mit Natronlauge (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 178). Aus Cystein (Syst. No. 376) durch Erhitzen des Hydrochlorids auf 140—145° (MÖRNER, *H.* **42**, 354; FRIEDMANN, BAER, *B. Ph. P.* **8**, 330; vgl. auch GABRIEL, *B.* **38**, 631 Anm.). — Thiomilchsäure wurde in geringen Mengen öfters als Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse von Proteinstoffen, namentlich von Keratinsubstanzen (Rinderhorn, Menschenhaaren, Gänsefedern, Wolle) (SUTER, *H.* **20**, 577; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **2**, 434) und von Hämoglobin (FRÄNKEL, *M.* **24**, 231) erhalten. Zur Erklärung ihrer Entstehung bei der Hydrolyse dieser Stoffe vgl.: SUTER, *H.* **20**, 579; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **2**, 434; **3**, 184; MÖRNER, *H.* **42**, 365; GABRIEL, *B.* **38**, 631 Anm. 2.

Darst. Man stellt eine mit Brenztraubensäure gefüllte Röhre in ein mit überschüssigem Ammoniumhydrosulfid beschicktes Einschmelzrohr, schmilzt zu und erhitzt dann zwei Stunden lang auf 110° (BÖTTINGER, *B.* **18**, 486). — Man sättigt eine ca. 50%ige wäßr. Brenztraubensäurelösung bei 60—70° mit Schwefelwasserstoff, setzt rauchende Salzsäure hinzu, solange noch eine Trübung erzeugt wird, und reduziert die sich ausscheidende Trithiodilactylsäure in mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gehaltener Lösung durch Eintragen von 2,5%igem Natriumamalgam unter Kühlung, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht; der angesäuerten Lösung wird Thiomilchsäure mit Äther entzogen (LOVÉN, *J. pr.* [2] **47**, 174; **78**, 65). — Man läßt eine Lösung von 62,4 g α-Äthylxanthogen-propionsäure in 240 ccm Alkohol und 90 ccm 25%igem Ammoniakwasser 5 Tage in einer geschlossenen Flasche stehen, destilliert Alkohol und Wasser bei 110° ab, macht den Rückstand mit Ammoniak alkalisch, extrahiert das Xanthogenamid mit Äther (2×100 ccm), säuert die wäßr. Lösung mit Salzsäure an, versetzt noch mit 40 ccm Salzsäure (D: 1,19), extrahiert die Thiomilchsäure mit 2×50 ccm Äther, dunstet den Äther erst bei gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum (BILLMANN, *A.* **348**, 124).

Unangenehm riechendes Öl (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 368). Erstarrt beim Abkühlen krystallinisch und schmilzt dann bei etwa 10° (BILLMANN, *A.* **348**, 125). Kp_{14}: 98,5—99° (B.). Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (L.). — Durch Oxydation mit Jod, mit Eisenchlorid oder mit Luftsauerstoff in Gegenwart eines Eisensalzes oder Kupfersalzes entsteht Dithiodilactylsäure $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (L., *J. pr.* [2] **29**, 369). Durch Oxydation der Thiomilchsäure in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von etwas Eisensalz entsteht neben inaktiver spaltbarer auch inaktive nicht spaltbare Dithiodilactylsäure (L., *J. pr.* [2] **78**, 64, 66). Thiomilchsäure färbt sich durch Eisenchlorid vorübergehend tief indigoblau (L., *J. pr.* [2] **29**, 368). Mit überschüssigem Kupfervitriol entsteht eine tief violette Lösung (L., *J. pr.* [2] **29**, 368). Thiomilchsäure reagiert mit Phenylsenföl unter Bildung von Methyl-phenyl-rhodaninsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\cdot CS\cdot S \\ CO\text{——}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 178).

Salze: $AgC_3H_5O_2S = CH_3\cdot CH(SAg)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von Thiomilchsäure mit Silbernitrat wird das Salz als gelber weicher Niederschlag gefällt, der beim Auswaschen hart wird (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 370). Unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. Löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien unter Bildung von gelben, amorphen, leicht löslichen Doppelsalzen, aus welchen verdünnte Salpetersäure wieder das Salz $CH_3\cdot CH(SAg)\cdot CO_2H$ ausfällt. — $CuC_3H_5O_2S = CH_3\cdot CH(SCu)\cdot CO_2H$. Cuprisalze ($CuSO_4$) geben mit überschüssiger Thiomilchsäure eine farblose Lösung, aus welcher das Cuprosalz $CuC_3H_5O_2S$ sich als ein gelber krystallinischer Niederschlag absetzt, während in der Lösung Dithiodilactylsäure zurückbleibt (L., *J. pr.* [2] **29**, 371). Das Salz ist unlöslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, löst sich aber unter Zersetzung in verdünnter Salzsäure. Löslich in Alkalien. — $Ba(C_3H_5O_2S)_2 = [CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2]_2Ba$ (bei 130°). Gummiartig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (L., *J. pr.* [2] **29**, 369). — $Hg(C_3H_5O_2S)_2 = Hg[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H)_2$. *B.* Wird durch Sättigen einer warmen wäßr. Lösung der Thiomilchsäure mit Quecksilberoxyd dargestellt (L., *J. pr.* [2] **29**, 369). Kleine glänzende Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Reagiert sauer. Gibt mit Eisen- oder Kupfersalzen keine Färbungen. — $K_2Hg(C_3H_4O_2S)_2 + xH_2O = Hg[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2K]_2 + xH_2O$. Feine verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser (L., *J. pr.* [2] **29**, 370). — $BaHg(C_3H_4O_5S)_2 + 2^1/_2 H_2O = Hg[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2]_2Ba + 2^1/_2H_2O$. Kleine, schwer lösliche Krystalle (L., *J. pr.* [2] **29**, 370).

— $PbC_3H_4O_2S$. *B.* Durch Fällen der Thiomilchsäure mit Bleizucker (L., *J. pr.* [2] **29**, 372). Voluminöser, gelber, dann grauweiß werdender Niederschlag. — $Bi(C_3H_5O_2S)_3 = Bi[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_3$. Niederschlag. Zersetzt sich mit Wasser (L., *J. pr.* [2] **29**, 371). — $Pt(C_3H_5O_2S)_2 = Pt[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Fällen von Thiomilchsäure mit Platinchlorid (L., *J. pr.* [2] **29**, 371). Grünlichgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Natronlauge und Soda.

S-Methyl-thiomilchsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-[α-carboxy-äthyl]-sulfoniumhydroxyd, Base des Dimethylhomothetins $C_5H_{12}O_3S = HO\cdot S(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid $Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ entsteht aus Dimethylsulfid und α-Brompropionsäure (CARRARA, *G.* **23** I, 502). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der Dimethylhomothetinbase und Hydrolyse ihrer Salze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] **6** II, 211, 213, 222. — Beim Behandeln der Lösung eines Dimethylhomothetinsalzes mit Silberoxyd wird das Anhydrid $C_5H_{10}O_2S$ (Dimethylhomothetin) als zerfließliche neutral reagierende Masse erhalten (C.). — Salze: $C_5H_{11}O_2SBr = Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Zerfließliche Tafeln. F: 84—85° (Zers.) (C.). — $2C_5H_{11}O_2SCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (BILLOWS, *G.* **23** I, 505; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 225). F: 105—106°; leicht löslich in Wasser (C.).

α-Äthylsulfon-propionsäure, Diäthylsulfon-α-carbonsäure $C_5H_{10}O_4S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von α-Chlor-propionsäure-äthylester mit äthylsulfinsaurem Natrium und Alkohol; man verseift den Ester mit konz. Kalilauge (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 994). — Dickes Öl. Mischbar mit Wasser und Alkohol. — Zersetzt sich bei 200° in Kohlendioxyd und Diäthylsulfon $SO_2(C_2H_5)_2$.

S-Äthyl-thiomilchsäure-hydroxymethylat, Methyl-äthyl-[α-carboxy-äthyl]-sulfoniumhydroxyd, Base des Methyl-äthyl-homothetins $C_6H_{14}O_3S = HO\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid entsteht beim mehrtägigen Stehen einer Lösung von α-Brom-propionsäure in Methyläthylsulfid (VANZETTI, *G.* **30** I, 181). — Salze. $C_6H_{13}O_2SCl = Cl\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (V.). Durchscheinende zerfließliche Tafeln. Unlöslich in trocknem Äther. — $2C_6H_{13}O_2SCl + PtCl_4$. Triklin pinakoidale (BILLOWS, *Z. Kr.* **32**, 534; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 225) Tafeln. F: 132—133° (Zers.) (V.).

Methylen-bis-thiomilchsäure $C_7H_{12}O_4S_2 = CH_2[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Thiomilchsäure, Formaldehyd in 40%iger Lösung und wenig konz. Schwefelsäure (HOLMBERG, MATTISON, *A.* **353**, 129). — Krystalle (aus Äther). F: 130—131°.

Thiocarbäthoxy-thiomilchsäure, Thiomilchsäure-S-[thiocarbonsäure-O-äthylester], α-Äthylxanthogen-propionsäure $C_6H_{10}O_3S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus äthylxanthogensaurem Kalium mit α-Brom-propionsäure in alkoholischer Lösung (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 447) oder mit α-brom-propionsaurem Kalium oder Natrium in wäßr. Lösung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 275; BILLMANN, *A.* **339**, 359). — Tafeln (aus Wasser). F: 49° (H.), 49—50° (B.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol und heißem Ligroin (B.). — Beim Erhitzen einer neutralen wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure $SC[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]$ (s. u.) (H.). Mit Ammoniak erfolgt Zersetzung in Xanthogenamid und Thiomilchsäure (H.). — $Ca(C_6H_9O_3S_2)_2 + 2H_2O$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — Bleisalz. Weißer, schwer löslicher Niederschlag (B.).

Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure, Trithiokohlensäure-bis-[α-carboxy-äthyl]-ester $C_7H_{10}O_4S_3 = SC[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Kaliumtrithiocarbonat und α-Brompropionsäure (BILLMANN, *A.* **348**, 138; HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 293). — Krystalle. Scheint in zwei Modifikationen zu existieren, von welchen eine leichter krystallisiert als die andere (H.). — $CaC_7H_8O_4S_3$ (B.).

Methyl-äthyl-sulfid-α.α'-dicarbonsäure, S-Carboxymethyl-thiomilchsäure $C_5H_8O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus thiomilchsaurem Natrium $CH_3\cdot CH(SNa)\cdot CO_2Na$ und chloressigsaurem Natrium (LOVÉN, *B.* **29**, 1140). — Blätter. F: 87—88°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,8\times 10^{-4}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 553). — Leicht löslich. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Methyläthylsulfon-α.α'-dicarbonsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (s. u.).

Methyl-äthyl-sulfon-α.α'-dicarbonsäure, Sulfon-essigsäure-α-propionsäure $C_5H_8O_6S = HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3 Mol.-Gew. Methyläthyl-sulfid-α.α'-dicarbonsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (s. o.), gelöst in Soda, mit 4 Mol.-Gew. 2%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung (LOVÉN, *B.* **29**, 1142). — Kleine, sehr leicht lösliche Blätter. F: 129° (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $1,24\times 10^{-3}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 559), für die zweite Stufe k_2: $4,52\times 10^{-4}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 625, 635).

Inaktive spaltbare Diäthylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, racemische Thiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. Zur Konfiguration vgl. LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 72. —

B. Entsteht, neben Thiomilchsäure und der nicht spaltbaren Thiodilactylsäure (s. u.) beim Kochen von (inaktiven) α-chlor-propionsauren Alkalien mit Kaliumhydrosulfid (SCHACHT, *A.* **129**, 4; BÖTTINGER, *A.* **196**, 106; LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 373) oder Kaliumsulfid (L.). Bei der Einw. von α-chlor-propionsaurem Kalium auf thiomilchsaures Kalium $CH_3\cdot CH(SK)\cdot CO_2K$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 368, 373). Bei längerem Einleiten von H_2S in eine wäßr. Lösung von brenztraubensaurem Kalium (BÖTTINGER, *B.* **12**, 1425). Beim Zusammenbringen der Lösungen von d- und l-Thiodilactylsäure (S. 295) (LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 72).

Darst. Man behandelt eine mit Kalilauge neutralisierte Lösung von α-Chlor-propionsäure mit Kaliumhydrosulfid, fällt mit Bariumchlorid in der Siedehitze, zerlegt den Niederschlag durch ein wenig überschüssige Schwefelsäure, konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade, übergießt die sich ausscheidende Krystallmasse mit so viel kaltem Wasser, daß auch nach längerem Umschütteln etwa die Hälfte ungelöst zurückbleibt, und bringt durch Erwärmen alles in Lösung; beim Stehen scheiden sich zuerst feine Nadeln der inaktiven nicht spaltbaren Thiodilactylsäure (s. u.) aus und dann Prismen der inaktiven spaltbaren Thiodilactylsäure. Diese fraktionierte Krystallisation wird einige Male wiederholt (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 367, 373; *B.* **29**, 1133).

Monoklin prismatisch (L., *B.* **29**, 1134; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 224). F: 125° (L.). Löslich in 6,67 Tln. Wasser von 14°, äußerst leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,9\times10^{-4}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 552). — Kaliumpermanganat oxydiert zu α.α′-Sulfon-dipropionsäure $O_2S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ (s. u.) (L., *B.* **17**, 2817, 2822). Oxydation durch Salpetersäure: SCHACHT, *A.* **129**, 5. Wird durch nascierenden Wasserstoff oder durch H_2S nicht verändert (L., *J. pr.* [2] **29**, 374.)

$KC_6H_9O_4S$. Krystallisiert schwer. Zerfließlich (SCHACHT, *A.* **129**, 5; BÖTTINGER, *A.* **196**, 107). — $AgC_6H_9O_4S$. Amorpher Niederschlag, etwas löslich in Wasser. Verwandelt sich bald in glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser ganz unlöslich sind (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 374). — $BaC_6H_8O_4S$. Wird aus der durch Neutralisieren der freien Säure mit Bariumcarbonat in der Kälte erhaltenen Lösung durch Alkohol als amorpher in Wasser leicht löslicher Niederschlag gefällt. Erhält man die Lösung einige Zeit im Sieden, so fällt das Salz als ein körnig-krystallinisches Pulver nieder und löst sich dann erst in 1000 Tln. Wasser (L., *J. pr.* [2] **29**, 374).

Inaktive nicht spaltbare Diäthylsulfid-α.α′-dicarbonsäure, Meso-α.α′-thio-dilactylsäure $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. Zur Konfiguration vgl.: LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 72. *B.* Entsteht neben Thiomilchsäure und der spaltbaren Thiodilactylsäure bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid auf die Alkalisalze der α-Chlor-propionsäure oder α-Brom-propionsäure (LOVÉN, *B.* **29**, 1133, 1135). Bildet sich neben der spaltbaren Form aus dem Dinatriumsalz der inaktiven Thiomilchsäure mit inaktivem α-chlor-propionsaurem Natrium (L., *B.* **29**, 1135). Entsteht neben den optisch aktiven Thiodilactylsäuren, wenn man das Dinatriumsalz der d- oder der l-Thiomilchsäure in Wasser mit inaktivem α-brom-propionsaurem Natrium in wäßr. Lösung umsetzt (L., *J. pr.* [2] **78**, 70). — Trikline (L., *B.* **29**, 1133) Prismen oder Tafeln. F: 109°; löslich in 2,438 Tln. Wasser von 14° (L., B. **29**, 1135). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,4\times10^{-4}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 552).

Diäthylsulfon-α.α′-dicarbonsäure, α.α′-Sulfon-dipropionsäure $C_6H_{10}O_6S = O_2S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei der Oxydation von spaltbarer Thiodilactylsäure $S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ mit Kaliumpermanganat (LOVÉN, *B.* **17**, 2817, 2822). Der Diäthylester entsteht aus dem Diäthylester der Sulfondiessigsäure $O_2S[CH_2\cdot CO_2H]_2$ mit Natriumäthylat und Methyljodid; er wird mit Barytwasser verseift (LOVÉN, *B.* **17**, 2822). — Vierseitige Tafeln. F: 155—156°; äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L., *B.* **17**, 2822). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe k_1 bei 25°: $1,03\times10^{-2}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **13**, 558), für die zweite Stufe k_2: 364×10^{-6} (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 635). — Liefert bei der trocknen Destillation Diäthylsulfon (L., *B.* **17**, 2823).

Inaktive spaltbare Diäthyldisulfid-α.α′-dicarbonsäure, racemische Dithiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Wurde von SCHACHT (*A.* **129**, 1) bei der Behandlung von α-chlor-propionsaurem Natrium und von BÖTTINGER (*A.* **196**, 103) bei der Behandlung von α-Chlor-propionsäure-äthylester mit Kaliumhydrosulfid erhalten und für Thiomilchsäure gehalten (vgl. LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 373). Der Diäthylester entsteht, wenn man α-Brom-propionsäure-äthylester mit Natriumthiosulfat in wäßr. alkoholischer Lösung erhitzt und das erhaltene Gemisch in Gegenwart von Natriumdicarbonat elektrolysiert; man verseift den ausgeschiedenen Ester durch Erhitzen mit Salzsäure (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1650). Entsteht neben der inaktiven nicht spaltbaren Dithiodilactylsäure bei der Oxydation von Thiomilchsäure durch Jod, Eisenchlorid oder Cuprisalze (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 372; **78**, 65; BIILMANN, *A.* **339**, 360). Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Lösung von brenztraubensaurem Silber, 8-tägiges Stehenlassen und Eindampfen der Flüssigkeit (BÖTTINGER, *A.* **188**, 321; vgl. LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 373). Aus „Pentathiotetrapropionamid“ $S[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2]_4$ (S. 294) in wäßr. Lösung durch 6 Mol.-Gew

Kaliumhydroxyd, Zusatz von Salzsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid (ULPIANI, CHIEFFI, *R. A. L.* [5] **15** II, 516). — *Darst.* Man setzt die mit etwas Wasser verdünnte und zuerst mit ein wenig Eisensalz, dann mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzte Thiomilchsäure in flachen Schalen der Lufteinwirkung aus, bis die violettrote Färbung verschwunden ist, saugt das ausgeschiedene dithiodilactylsaure Kalium ab, krystallisiert es aus Wasser in der Kälte um und zerlegt es durch Lösen in dem gleichen Gewicht kalten Wassers und Zufügen der entsprechenden Menge konz. Salzsäure (LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 65).

Nadeln. F: 142° (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 372; vgl. L., *J. pr.* [2] **78**, 64). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 9×10^{-4} (L., *Ph. Ch.* **13**, 555). — Wird von Salpetersäure zu Propionsäure-α-sulfonsäure $HO_3S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 330) oxydiert (SCHACHT, *A.* **129**, 3). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Schwefel (resp. Schwefelsäure), Kohlendioxyd und Essigsäure (BÖTTINGER, *A.* **188**, 323). Zerfällt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Essigsäure (BÖ., *B.* **16**, 1047). Wird durch Zink und Salzsäure oder durch Natriumamalgam glatt in Thiomilchsäure übergeführt (L., *J. pr.* [2] **29**, 372). Beim Behandeln der bei 142° schmelzenden inaktiven Dithiodilactylsäure mit l-Phenäthylamin $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ in kalter wäßr. Lösung scheidet sich das saure l-dithiodilactylsaure l-Phenäthylamin aus; mit d-Phenäthylamin erhält man das saure d-dithiodilactylsaure d-Phenäthylamin (L., *J. pr.* [2] **78**, 66).

Salze: $(NH_4)_2C_6H_8O_4S_2$. Luftbeständige Krystalle (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 373). — $K_2C_6H_8O_4S_2 + 2H_2O$. Vierseitige luftbeständige Krystalle, leicht löslich in Wasser (BÖTTINGER, *A.* **196**, 105; L., *J. pr.* [2] **29**, 373). — $Ag_2C_6H_8O_4S_2$. Amorpher Niederschlag (SCHACHT, *A.* **129**, 3). — $BaC_6H_8O_4S_2$ (bei 125°). Krystallisiert schwer (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCH.). — $ZnC_6H_8O_4S_2$ (bei 115°). Äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B.).

Trithiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S_3 = S[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Man sättigt eine wäßr. 50%ige Lösung von Brenztraubensäure bei 60—70° mit Schwefelwasserstoff, versetzt die Lösung mit rauchender Salzsäure und läßt einige Tage lang stehen (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 376; **47**, 174). — Glänzende Schuppen (aus Chloroform). F: 95°; leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzien (L., *J. pr.* [2] **47**, 174, 175). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 8×10^{-4} (L., *Ph. Ch.* **13**, 556). — Wird in wäßr. Lösung von Brom zu Propionsäure-α-sulfonsäure $HO_3S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 330) oxydiert (L., *J. pr.* [2] **47**, 179). Wird von Zink und Salzsäure glatt zu Thiomilchsäure und H_2S reduziert (L., *J. pr.* [2] **29**, 376). Alkalien spalten Schwefel ab (L., *J. pr.* [2] **47**, 175).

S-Cyan-thiomilchsäure-methylester, α-Rhodan-propionsäure-methylester $C_5H_7O_2NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propionsäure-methylester mit Kaliumrhodanid und Alkohol (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 76). — Scharf riechendes Öl. Kp_{15}: 104—106°.

α-Mercapto-propionsäure-äthylester, Thiomilchsäure-äthylester $C_5H_{10}O_2S = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen der Thiomilchsäure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 372). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser. — $CuC_5H_9O_2S$. Gelbliches Pulver, erhalten durch Schütteln des Esters mit Kupfervitriollösung. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; leicht löslich in heißem Alkohol.

Diäthylsulfon-α-carbonsäure-äthylester, α-Äthylsulfon-propionsäure-äthylester $C_7H_{14}O_4S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Chlor-propionsäureäthylester und äthylsulfinsaurem Natrium in Alkohol (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 994). — Erstarrt nicht bei —10°. Mischbar mit Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diäthylsulfon-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, α.α'-Sulfon-dipropionsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_6S = O_2S[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Sulfondiessigsäurediäthylester durch Methyljodid und Natriumäthylat (LOVÉN, *B.* **17**, 2822). — Flüssig.

S-Cyan-thiomilchsäure-äthylester, α-Rhodan-propionsäure-äthylester $C_6H_9O_2NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propionsäure-äthylester mit Kaliumrhodanid (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 77). — Scharf riechendes Öl. Kp_{16}: 107° bis 108°.

Thiocarbaminyl-thiomilchsäure-äthylester $C_6H_{11}O_2NS_2 = CH_3\cdot CH(S\cdot CS\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und dithiocarbamidsaurem Ammonium $H_2N\cdot CS_2\cdot NH_4$ in der Kälte (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 53). — Ölig. — Geht spontan in die Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot CH —— S \\ CO\cdot NH\cdot CS \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) über.

Dithiodilactylsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Ester der inaktiven spaltbaren Säure, S. 292). *B.* Man erhitzt α-Brom-propionsäure-äthylester mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoholischer Lösung und elektrolysiert das erhaltene Gemisch in Gegenwart von Natriumdicarbonat (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1650). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 159°. Schwerer als Wasser.

α-Rhodan-propionsäure-isobutylester $C_8H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propionsäure-isobutylester mit Kaliumrhodanid in alkoholischer Lösung (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 77). — Scharf riechendes Öl. Kp_{15}: 130—131°.

α-Rhodan-propionsäure-isoamylester $C_9H_{15}O_2NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propionsäure-isoamylester mit Kaliumrhodanid und Alkohol (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 77). — Scharf riechendes Öl. Kp_{15}: 141,5°.

Diamid der inaktiven spaltbaren Thiodilactylsäure (vgl. S. 291) $C_6H_{12}O_2N_2S = S[CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Behandeln der inaktiven spaltbaren Thiodilactylsäure mit Phosphorpentachlorid und Schütteln des gebildeten Chlorids mit konz. wäßr. Ammoniak (LOVÉN, *B.* **29**, 1134). — Lange Nadeln. Löslich in 19,46 Tln. Wasser von 18°.

Diamid der inaktiven nicht spaltbaren Thiodilactylsäure (vgl. S. 292) $C_6H_{12}O_2N_2S = S[CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Zusammenreiben der inaktiven nicht spaltbaren Thiodilactylsäure mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit konz. wäßr. Ammoniak (LOVÉN, *B.* **29**, 1135). — Kurze Prismen. Löslich in 47,08 Tln. Wasser von 18°.

Thio-tetrakis-[thiomilchsäureamid], „Pentathio-tetrapropionamid" $C_{12}H_{24}O_4N_4S_5 = S[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2]_4$. *B.* Aus α.α-Dichlor-propionsäure-amid und Ammoniumsulfid (ULPIANI, CHIEFFI, *R. A. L.* [5] **15 II**, 515). — Krystalle (aus Wasser und Alkohol). F: 187—188°. — Liefert mit 6 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd eine Säure, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung Dithiodilactylsäure $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ gibt.

α-Oxy-propionyl-rhodanid, Lactylthiocyanat $C_4H_5O_2NS = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot S\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Milchsäureäthylester und Thioharnstoff in siedendem Alkohol, neben Lactylcyanamid $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 338). — Nädelchen (aus Benzol). F: 89—90°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Rhodanwasserstoffsäure und Milchsäure.

α-Selencyan-propionsäure $C_4H_5O_2NSe = CH_3\cdot CH(Se\cdot CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-chlorpropionsaurem Natrium oder Kalium und Selencyannatrium bezw. Selencyankalium (SIMON, *M.* **26**, 965). — Gelbliche, dicke, eigentümlich riechende Flüssigkeit, erstarrt noch nicht bei —15°. Reagiert stark sauer und löst kohlensaure Alkalien langsam. — Zersetzt sich mit wenig Wasser unter Entwicklung von Blausäuredämpfen ohne Selenausscheidung oder Bildung von Selencyanwasserstoffsäure. Gibt auf Filtrierpapier rote Selenflecken. — $NaC_4H_4O_2NSe$. Gelbstichig weiße Krystalle. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $KC_4H_4O_2NSe$. Zerfließliche, gelbe bis bräunliche Krystalle (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

Diäthylselenid-α.α'-dicarbonsäure, Selendilactylsäure $C_6H_{10}O_4Se = Se[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht (analog der Thiodilactylsäure, S. **291**, **292**) in zwei diastereoisomeren Formen durch Eintragen von α-Brom-propionsäure in eine wäßrige Lösung von Kaliumselenid (COOS, *B.* **35**, 4109).

Hochschmelzende Form. Monokline Prismen. F: 145°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,16\times10^{-4}$. Das Amid ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in Nadeln. — $Ag_2C_6H_8O_4Se$. — $BaC_6H_8O_4Se$. Existiert in einer amorphen und in einer krystallinischen Form.

Niedrigschmelzende Form. Rhombisch. F: 106—107°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,80\times10^{-4}$. Das Amid ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in Tafeln. — $Ag_2C_6H_8O_4Se$. — $BaC_6H_8O_4Se$. Existiert in einer amorphen und in einer krystallinischen Form.

α-Selencyan-propionsäure-methylester $C_5H_7O_2NSe = CH_3\cdot CH(Se\cdot CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-selencyan-propionsaurem Kalium und Methyljodid in Methylalkohol (SIMON, *M.* **26**,

968). — Rotbraunes, widerlich riechendes Öl. Löslich in Schwefelkohlenstoff. Gleicht in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Äthylester (s. u.).

α-Selencyan-propionsäure-äthylester $C_6H_9O_2NSe = CH_3 \cdot CH(Se \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-propionsäure-äthylester und Selencyankalium in Alkohol (SIMON, *M.* **26**, 966). — Rotbraunes, widerlich riechendes, brennend schmeckendes Öl, das im Mund Anschwellungen hervorbringt. Sinkt in Wasser unter und verändert sich beim Kochen damit nur langsam. Beim Erhitzen entstehen unter Verkohlung isonitrilartig riechende Dämpfe.

α-Selencyan-propionsäure-ureid, [α-Selencyan-propionyl]-harnstoff $C_5H_7O_2N_3Se = CH_3 \cdot CH(Se \cdot CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Brom-propionyl-harnstoff und Selencyankalium in Gegenwart von Alkohol (FRERICHS, *Ar.* **241**, 196). — Farblose Nadeln. F: 136°. Löslich in Alkohol und Eisessig, weniger löslich in Äther, leicht in kaltem Alkohol und heißem Wasser. — Beständig gegen siedendes Wasser. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von Cyansäure die Verbindung $\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \\ \quad | \qquad\qquad\ | \\ \quad Se \text{———} C:NH \end{array}$ (Syst. No. 4298).

d) *Optisch aktive Milchsäure-Derivate, deren sterische Zugehörigkeit nicht festgestellt ist.*

Linksdrehende α-Mercapto-propionsäure, l-Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von saurem l-dithiodilactylsaurem l-Phenäthylamin in Wasser mit Natriumamalgam (LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 69). — Öl. $D^{19,2}$: 1,193. $[\alpha]_D^{15}$: —45,47°. — Das Dinatriumsalz gibt mit inaktivem α-brom-propionsaurem Natrium l-Thiodilactylsäure (s. u.) und inaktive nicht spaltbare Thiodilactylsäure (S. 292). — $Hg(C_3H_5O_2S)_2$. Nadeln (aus Wasser).

Rechtsdrehende α.α'-Thio-dilactylsäure, d-α.α'-Thio-dilactylsäure $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht neben der inaktiven nicht spaltbaren Thiodilactylsäure (S. 292), wenn man das saure d-dithiodilactylsaure d-Phenäthylamin mit Natriumamalgam reduziert und das entstandene Dinatriumsalz der d-Thiomilchsäure mit inaktivem α-brom-propionsaurem Natrium in konz. wäßr. Lösung umsetzt (LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 71). — Krystalle (aus Wasser) F: 117°.

Linksdrehende α.α'-Thio-dilactylsäure, l-α.α'-Thio-dilactylsäure $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht neben der inaktiven nicht spaltbaren Thiodilactylsäure (S. 292), wenn man das saure l-dithiodilactylsaure l-Phenäthylamin in Wasser mit Natriumamalgam reduziert und das erhaltene Dinatriumsalz der l-Thiomilchsäure mit inaktivem α-brom-propionsaurem Natrium in konz. wäßr. Lösung umsetzt (LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 70). — Krystalle (aus Wasser). F: 117°. 1 Tl. löst sich in 2,186 Tln. Wasser bei 13°. $[\alpha]_D^{13}$: —188,8° (in einer bei 13° gesättigten wäßr. Lösung).

Rechtsdrehende α.α'-Dithio-dilactylsäure, d-α.α'-Dithio-dilactylsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt die inaktive spaltbare Dithiodilactylsäure (S. 291) in Wasser mit d-Phenäthylamin um und zerlegt das zuerst auskrystallisierende saure d-dithiodilactylsaure d-Phenäthylamin mit verdünnter Schwefelsäure (LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 66). — Tafeln. F: 116,5°. $[\alpha]_D^{15}$: +429° (in bei 15° gesättigter wäßr. Lösung). — Neutrales Kaliumsalz. Zerfließliche Schuppen.

2. *Propanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-äthan-α-carbonsäure, β-Oxy-propionsäure, Äthylenmilchsäure, Hydracrylsäure* $C_3H_6O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig Milchsäure durch Behandeln von β-Chlor-äthylalkohol $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ mit Kaliumcyanid und Verseifung des gebildeten Nitrils $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ mit Natronlauge (WISLICENUS, *A.* **128**, 4; **167**, 346; ERLENMEYER, *A.* **191**, 278) oder rauchender Salzsäure (ER., *A.* **191**, 268). Neben Acrylsäure durch mehrtägiges Digerieren von Äthylenoxyd mit Blausäure im geschlossenen Rohr bei 50—60° und Behandeln des erhaltenen Nitrils mit rauchender Salzsäure (ER., *A.* **191**, 273). Neben Milchsäure bei 200-stündigem Erhitzen von Propylalkohol mit FEHLINGscher Lösung auf 240° (GAUD, *C. r.* **119**, 905; *Bl.* [3] **13**, 159). Aus β-Brom-propionsäure mit Wasser oder verdünnter Natronlauge (LOSSEN, KOWSKI, *A.* **342**, 128); quantitativer Verlauf dieser Bildung: L., K. Beim Kochen von β-Jod-propionsäure mit 25 Tln. Wasser (FITTIG, THOMSON, *A.* **200**, 81) oder mit Kalkmilch (HEINTZ, *A.* **157**, 298), neben etwas Acrylsäure. Aus β-Jod-propionsäure, Silberoxyd und Wasser in der Wärme (BEILSTEIN, *A.* **120**, 234; **122**, 369; SOKOLOW, *A.* **150**, 167; BECKURTS, OTTO, *B.* **18**, 225), neben Acrylsäure, Dihydracrylsäure $O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (S. 297) und Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$

(s. u.) (WISLICENUS, *B.* **3**, 809; *A.* **166**, 10, 36; **174**, 292). Beim Erhitzen von acrylsaurem Natrium mit Natronlauge auf 100° (LINNEMANN, *B.* **8**, 1095; ERLENMEYER, *A.* **191**, 281). Neben gasförmigen Zersetzungsprodukten (CO_2, CO, O_2, ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw.) und Spaltungsprodukten (Acetaldehyd, Methylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure) durch Elektrolyse von Natriumsuccinat bei Gegenwart von Natriumperchlorat (HOFER, MOEST, *A.* **323**, 291; MOEST, D. R. P. 138442; *C.* **1903** I, 370). — *Darst.* Man versetzt β-Jod-propionsäure in warmer wäßr. Lösung mit Silberoxyd in geringem Überschuß, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefelsilber ab, neutralisiert das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockne und zieht das hydracrylsaure Natrium durch siedenden 95%igen Alkohol aus; aus der heißen Lösung krystallisiert beim Erkalten das hydracrylsaure Natrium aus; es wird aus Alkohol umkrystallisiert (WISLICENUS, *A.* **166**, 10).

Die freie Hydracrylsäure ist ein stark saurer Sirup (WI., *A.* **166**, 23). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,11 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 191). — Zerfällt beim Destillieren für sich oder beim Sieden mit Schwefelsäure (gleiche Teile Schwefelsäure und Wasser) in Wasser und Acrylsäure (MOLDENHAUER, *A.* **131**, 335; WI., *A.* **166**, 23). Beim Erhitzen von hydracrylsauren Salzen auf 200—250° werden acrylsaure und diacrylsaure Salze $(Me^I)_2C_6H_6O_4$ (s. u.) gebildet; letztere gehen mit Wasser in paradipimalsaure Salze $(Me^I)_2C_6H_8O_5$ (s. u.) über (BEILSTEIN, *A.* **122**, 371, 372; WI., *A.* **166**, 15; **174**, 286, 297). Chromsäuregemisch oder Salpetersäure oxydieren Hydracrylsäure zu CO_2 und Oxalsäure; mit Silberoxyd und Wasser entsteht außerdem Glykolsäure (WI., *A.* **166**, 25). Hydracrylsäure wird durch Abdampfen mit Salzsäure in Paracrylsäure $(C_3H_4O_2)_8$ (S. 297) umgewandelt (KLIMENKO, Ж. **12**, 102; **22**, 100; **26**, 411). Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydracrylsäure mit rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 120° entsteht β-Chlor-propionsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* **18**, 226). Phosphorpentachlorid erzeugt ein Chlorid, das mit Alkohol β-Chlor-propionsäure-äthylester liefert (KLIMENKO, Ж. **22**, 102). Hydracrylsäure geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, im geschlossenen Rohr, sehr leicht in β-Jod-propionsäure über (WI., *A.* **166**, 35). Beim Schmelzen von Hydracrylsäure mit Kali werden Ameisensäure, Essigsäure, etwas Oxalsäure und wahrscheinlich Glykolsäure gebildet (WI., *A.* **166**, 32). Hydracrylsäure liefert mit Jod und Kalilauge kein Jodoform (Unterschied von Milchsäure) (WI., *A.* **166**, 36). — Abbau der Hydracrylsäure im Tierkörper: LUZZATTO, *B. Ph. P.* **7**, 456.

Salze: $NaC_3H_5O_3$. Undeutliche Krystalle. F: 143°. Zerfließlich. In absolutem Alkohol selbst beim Sieden schwer löslich, etwas leichter in 95%igem. Verliert bei 180° bis 200° genau 1 H_2O, schneller bei 250° und geht dabei in acrylsaures und diacrylsaures Natrium (s. u.) über (WI., *A.* **166**, 12, 14; **174**, 286). — $AgC_3H_5O_3$. Prismen und Nadeln. In kaltem Wasser leicht löslich (WI., *A.* **166**, 22). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. F: 140—145° (SOKOLOW, *A.* **150**, 173; WI., *A.* **166**, 20). — Doppelsalz von hydracrylsaurem und acrylsaurem Calcium $Ca(C_3H_5O_3)_2 + Ca(C_3H_3O_2)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von β-Jod-propionsäure mit Kalkmilch (HEINTZ, *A.* **157**, 298). Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Schmilzt bei 60°, wasserfrei bei 160°. 100 Tle. des wasserhaltigen Salzes lösen sich bei 16,5° in 89 Tln. Wasser (WI., *A.* **166**, 16). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + Ca(C_3H_5O_3)_2$ (charakteristisch). Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 11,5 Tln. Wasser bei 15°; in siedendem Wasser nur wenig löslicher; unlöslich in Alkohol (HEINTZ, *A.* **157**, 291).

Umwandlungsprodukte der Hydracrylsäure, deren Strukturformel unbekannt ist.

Diacrylsäure $C_6H_8O_4$. *B.* Die hydracrylsauren und paradipimalsauren Salze (s. u.) gehen beim Erhitzen auf 200° in Salze der Diacrylsäure über (WISLICENUS, *A.* **174**, 295, 297). — Die Salze der Diacrylsäure nehmen an feuchter Luft begierig Wasser auf und gehen wieder in Paradipimalate über. — $Na_2C_6H_6O_4$. Amorph, sehr zerfließlich. — $CaC_6H_6O_4$. — $BaC_6H_6O_4$.

Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$. *B.* Hydracrylsaures Natrium zerfällt bei 250° in Wasser, Natriumacrylat und diacrylsaures Natrium, welches mit Wasser in paradipimalsaures Natrium übergeht; ähnlich verhalten sich hydracrylsaures Barium, Calcium und Zink (WISLICENUS, *A.* **174**, 285). Auch beim Behandeln von β-Jod-propionsäure mit Silberoxyd entsteht etwas Paradipimalsäure (WISLICENUS, *B.* **3**, 809; *A.* **166**, 36; **174**, 292). — *Darst.* Das auf 250° erhitzte Natriumhydracrylat wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols gefällt; hierdurch fällt paradipimalsaures Natrium als ein Sirup nieder, während Natriumacrylat in Lösung bleibt (WI., *A.* **174**, 286). — Sirup; wird im Vakuum steif und gummiartig. Zerfließt rasch an feuchter Luft. — Wird von Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zu Paradipinsäure $C_6H_{10}O_4$ (S. 297) reduziert. Paradipimalsaure Salze gehen beim Erhitzen auf 200—250° in Diacrylate $(Me^I)_2C_6H_6O_4$ (s. o.) über, welche an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und wieder paradipimalsaure Salze erzeugen. — $Na_2C_6H_8O_5 + H_2O$ (im Vakuum). Wird aus wäßr. Lösung durch Alkohol sirupförmig gefällt. Erhärtet

in Berührung mit absolutem Alkohol, so daß es pulverisiert werden kann. Zerfließt an feuchter Luft. — $CuC_6H_8O_5 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blaugrün. — $BaC_6H_8O_5$. Klebriger Niederschlag, der bald erhärtet. — $PbC_6H_8O_5$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht unter Wasser.

Paradipinsäure $C_6H_{10}O_4$. *B.* Aus Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (S. 296) und konz. Jodwasserstoffsäure, in geschlossenem Rohr bei 170° (WISLICENUS, *A.* **174**, 295). — Sirup. — $ZnC_6H_8O_4 + 3H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Klebrig-flockiger Niederschlag.

Paracrylsäure $(C_3H_4O_2)_8$. (Zur Molekulargröße vgl. KLIMENKO, RAFALOWICZ, Ж. **26**, 412.) — *B.* Beim Abdampfen von Hydracrylsäure mit konz. Salzsäure (KLIMENKO, Ж. **12**, 102; **22**, 100; *B.* **23** Ref., 325). — Kleine Krystalle F: 68—69°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. — Verbindet sich bei 100° mit Wasser zu Hydracrylsäure. Mit Brom entsteht β-Brom-propionsäure (?) (K., Ж. **22**, 100; *B* **23** Ref., 325; vgl. auch K., RAFALOWICZ, Ж. **26**, 412). Verbindet sich bei 150° leicht mit Jodwasserstoff zu β-Jod-propionsäure (K.). Bei der Einw. von Natronlauge entsteht ein undeutlich krystallisierendes, zerfließliches Salz $Na_2C_6H_8O_5$. Mit Bleihydroxyd entsteht ein in Wasser lösliches, krystallinisches Bleisalz. Beim Erhitzen mit Alkohol in geschlossenem Rohr auf 150° wird Hydracrylsäureäthylester gebildet (KLIMENKO, RAFALOWICZ, Ж. **26**, 412).

Funktionelle Derivate der Hydracrylsäure.

β-Methoxy-propionsäure, Methylätherhydracrylsäure $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Methylester beim Erwärmen von 10 g Acrylsäuremethylester mit 15 g Methylalkohol und 0,5 g Natrium (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 474). — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 100°). Harzig.

β-Äthoxy-propionsäure, Äthylätherhydracrylsäure $C_5H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 5 g Acrylsäureäthylester mit 13 g Äthylalkohol und 1,1 g Natrium, kocht das entstandene Produkt mit Wasser und säuert mit Schwefelsäure an (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 475). Sirup. — $Ca(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Zerfließliche Krystallmasse (aus wäßr. Alkohol).

β-Isoamyloxy-propionsäure, Isoamylätherhydracrylsäure $C_8H_{16}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Isoamylester entsteht aus dem Isoamylester der β-Chlor-propionsäure und Natriumisoamylat in isoamylalkoholischer Lösung; man verseift ihn mit Natriumcarbonat (HAMONET, *C. r.* **132**, 260; *Bl.* [3] **33**, 518). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 251—252°; Kp_{15}: 145—146°. D^{18}: 0,974. — Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes (D: 1,08) gibt bei der elektrolytischen Zerlegung neben etwas Isoamylalkohol und aldehydischen Verbindungen den Diisoamyläther des Butandiols-(1.4).

Diäthyläther-β.β'-dicarbonsäure, Dihydracrylsäure $C_6H_{10}O_5 = O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Hydracrylsäure, Acrylsäure und anderen Säuren beim Kochen von β-Jod-propionsäure mit Wasser und Silberoxyd. Man bindet die entstandenen Säuren an Natron, kocht die Natronsalze mit 95%igem Alkohol aus, löst das Ungelöste in Wasser, fällt die Lösung durch etwas mehr als das gleiche Volumen absoluten Alkohols, verdampft die filtrierte Lösung und kocht den Rückstand mit viel 90%igem Alkohol aus; beim Erkalten krystallisiert dihydracrylsaures Natrium aus (WISLICENUS, *A.* **166**, 39; vgl. *B.* **3**, 809). — Das Salz $Na_2C_6H_8O_5$ bildet seideglänzende krystallinische Massen. Unlöslich in 95%igem Alkohol, löslich in heißem 90%igem Alkohol. Liefert mit Jodwasserstoffsäure β-Jod-propionsäure. Die wäßr. Lösung wird durch Bariumchlorid und Magnesiumsulfat nicht gefällt. Gibt mit Bleinitrat einen flockigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Bleinitrat löst.

β-Methoxy-propionsäure-methylester, Methylätherhydracrylsäure-methylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben β-Methoxy-propionsäure beim Erwärmen von 10 g Acrylsäuremethylester mit 15 g Methylalkohol und 0,54 g Natrium (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 474). — Flüssig. Kp: 140—145°.

β-Oxy-propionsäure-äthylester, Hydracrylsäure-äthylester $C_5H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) in Gegenwart von Zink, in einem Gemisch aus gleichen Teilen absolutem Äther und Essigsäureäthylester, mit Bromessigsäureäthylester (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 266). Beim Erhitzen von 3 g Paracrylsäure (s. o.) mit 6 g absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (KLIMENKO, RAFALOWICZ, Ж. **26**, 413). Aus dem Hydrochlorid des β-Amino-propionsäure-äthylesters und Natriumnitrit in konz. wäßr. Lösung (neben wenig β-Chlor-propionsäure-äthylester) (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1276). Als Nebenprodukt bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1044). — Wenig bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp_{13}: 81° (BL., MA.); Kp: 185—190° (KL., RA.), 187° (BOU.). D_4^0: 1,066 (BOU.). — Gibt mit Jodwasserstoff Äthyljodid und β-Jod-propionsäure (BOU.).

β-Äthoxy-propionsäure-äthylester, Äthylätherhydracrylsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3$ $= C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1211). — Liefert bei der Reduktion durch Natrium und absoluten Alkohol den Monoäthyläther des Trimethylenglykols $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

β-Isoamyloxy-propionsäure-isoamylester, Isoamylätherhydracrylsäure-isoamylester $C_{13}H_{26}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus β-Chlor-propionsäure-isoamylester und Natriumisoamylat in isoamylalkoholischer Lösung (HAMONET, *C. r.* **132**, 260; *Bl.* [3] **33**, 517). — Flüssig. Kp_{750}: 259—260°; Kp_{20}: 140°. D^{18}: 0,901.

Propanol-(3)-nitril-(1), β-Oxy-propionsäure-nitril, Hydracrylsäurenitril, Äthylencyanhydrin $C_3H_5ON = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei mehrtägigem Digerieren von Äthylenoxyd mit wasserfreier Blausäure bei 50—60° (ERLENMEYER, *A.* **191**, 273). Beim Erhitzen von β-Chlor-äthylalkohol mit Kaliumcyanid in geschlossenem Rohr auf 100° (WISLICENUS, *A.* **128**, 4; **167**, 346) oder mit Kaliumcyanid und wäßr. Alkohol (ERLENMEYER, *A.* **191**, 268; MOUREU, *Bl.* [3] **9**, 426; *A. ch.* [7] **2**, 191). — Flüssig. $Kp_{723,5}$: 220—222°. D^0: 1,0588 (E.). Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar (E.). 100 Tle. Äther lösen bei 15° 2,3 Tle. (E.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff (E.). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniumchlorid, Hydracrylsäure und Acrylsäure (E.). Bei der Einw. von Phosphorsäureanhydrid entsteht Acrylsäurenitril (M.).

β-Äthoxy-propionsäure-nitril, Äthylätherhydracrylsäure-nitril $C_5H_9ON = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus β-Brom-diäthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ und Kaliumcyanid (HENRY, *Bl.* [2] **44**, 458). — Kp: 172°.

β-Acetoxy-propionsäure-nitril, Acetylhydracrylsäurenitril $C_5H_7O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Hydracrylsäurenitril und Acetylchlorid (HENRY, *C. r.* **102**, 771; *Bl.* [2] **46**, 62). — Flüssig. Kp: 205—208°. D: 1,077. — Liefert mit konz. Salzsäure β-Chlor-propionsäure.

Substitutionsprodukte der Hydracrylsäure.

2-Chlor-propanol-(3)-säure-(1), α-Chlor-β-oxy-propionsäure, α-Chlor-hydracrylsäure, α-Chlor-äthylenmilchsäure $C_3H_5O_3Cl = HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Aus Acrylsäure und unterchloriger Säure, neben β-Chlor-milchsäure $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$; man trennt die Säuren durch das verschiedene Verhalten der Zinksalze gegen Alkohol, in dem nur das Salz der α-Chlor-hydracrylsäure löslich ist (MELIKOW, *B.* **12**, 2227; **13**, 2153). Zur Frage der Bildung aus Glycerinsäure und rauchender Salzsäure vgl.: WERIGO, MELIKOW, *B.* **12**, 178; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 417; MELIKOW, *J. pr.* [2] **61**, 555. — Sirup (ME., *B.* **13**, 2154). — Wird von Zink und Schwefelsäure oder von Natriumamalgam in Hydracrylsäure übergeführt (MELIKOW, *B.* **13**, 956, 2154; Ж. **13**, 164). Liefert bei der Einw. von höchst konz. Salzsäure bei 100° α.β-Dichlor-propionsäure (ME., *B.* **13**, 274). Bei der Destillation mit Schwefelsäure entsteht α-Chlor-acrylsäure (ME., *J. pr.* [2] **61**, 554). Mit alkoholischem Kali wird Glycidsäure $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 \cdot CH} \cdot CO_2H$ gebildet (ME., *B.* **13**, 271, 2154). — $Zn(C_3H_4O_3Cl)_2$. Gummiartig, hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol. Fängt bei 70° an, sich zu zersetzen (ME., *B.* **13**, 2154; Ж. **13**, 166).

Die folgenden Reaktionen sind mit Präparaten, die wahrscheinlich Gemische von α-Chlorhydracrylsäure und β-Chlor-milchsäure waren (vgl. ME., *B.* **13**, 2153; *J. pr.* [2] **61**, 555), ausgeführt worden: Bei der Einw. von Silberoxyd entsteht Glycerinsäure (ME., *B.* **13**, 273). Mit Ammoniak wird β-Amino-milchsäure $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ gebildet (ME., *B.* **12**, 2227; **13**, 1265).

Äthylester $C_5H_9O_3Cl = HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der α-Chlor-hydracrylsäure mit Chlorwasserstoff (MELIKOW, *J. pr.* [2] **61**, 555). — Öl. Kp: 207—208°. In Wasser unlöslich.

2-Brom-propanol-(3)-säure-(1), α-Brom-β-oxy-propionsäure, α-Brom-hydracrylsäure, α-Brom-äthylenmilchsäure $C_3H_5O_3Br = HO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α.β-dibrom-propionsaurem Silber mit Wasser (BECKURTS, OTTO, *B.* **18**, 236; LOSSEN, KOWSKI, *A.* **342**, 135). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Geht beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser in Glycerinsäure über (B., O.). Einw. von Ammoniak und Ammoniumcarbonat liefert β-Amino-milchsäure $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (NEUBERG, MAYER, *Bio. Z.* **3**, 119). — $Zn(C_3H_4O_3Br)_2$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt.

α-Brom-β-äthoxy-propionsäure-äthylester, α-Brom-äthylätherhydracrylsäure-äthylester $C_7H_{13}O_3Br = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.β-Dibrom-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat (MICHAEL, *Am.* **9**, 121; vgl. LEIGHTON, *Am.* **20**, 145). Aus α-Brom-acrylsäure-äthylester und Natriumäthylat (M., *J. pr.* [2] **60**, 413). — Flüssig. Kp: 202—204° (geringe Zers.).

Schwefelanaloga der Hydracrylsäure.

Propanthiol-(3)-säure-(1), β-Mercapto-propionsäure, Thiohydracrylsäure, („β-Thiomilchsäure") $C_3H_6O_2S = HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Jod-propionsäure und Kaliumhydrosulfid, neben Thiodihydracrylsäure $S(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 376; *B.* **29**, 1137). Leichter durch Behandeln von Dithiodihydracrylsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 301) mit Zink und Salzsäure (Lo., *J. pr.* [2] **29**, 376). Aus β-Äthylxanthogen-propionsäure $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch Ammoniak (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 277; BIILMANN, *A.* **348**, 125). Beim Kochen der Säure $H_2N\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (s. u.) mit Barytwasser (ANDREASCH, *M.* **6**, 835). Aus dem Dichlorid der Chlorpropionsäure-β-sulfonsäure $ClO_2S\cdot C_2H_3Cl\cdot COCl$ (Syst. No. 330) mit Zinn und Salzsäure (ROSENTHAL, *A.* **233**, 32). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Cystin $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ in konz. salzsaurer Lösung entsteht eine Säure (wahrscheinlich $HO_2C\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H$), welche bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure β-Mercapto-propionsäure liefert (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 22). — *Darst.* Man löst 48,5 g rohe β-Äthylxanthogen-propionsäure in einem Gemisch von 325 ccm Alkohol und 125 ccm 25%igem Ammoniak, läßt die Lösung 4 Tage in verschlossenem Gefäß stehen, destilliert Alkohol und Ammoniak ab, macht den Rückstand mit wenig Ammoniak alkalisch, entfernt das Xanthogenamid durch Extraktion mit Äther (2×50 ccm), säuert mit Salzsäure an, versetzt mit einigen Zinkspänen um die beigemischte Dithiodihydracrylsäure $S_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ zu reduzieren, säuert am nächsten Tage stark an, extrahiert die β-Mercapto-propionsäure mit Äther, verdunstet den Äther und fraktioniert (BIILMANN, *A.* **348**, 125).

Weiß, krystallinisch. F: 16,8°; Kp_{15}: 110,5—111,5°; $D^{20,8}$: 1,218 (BIILMANN, *A.* **348**, 126). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 376). — Oxydiert sich äußerst leicht, schon an der Luft, besonders aber in Gegenwart von Eisensalzen oder Kupferoxydsalzen zu Dithiodihydracrylsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 301) (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 377; B., *A.* **348**, 125). Wird durch Eisenchlorid gebläut (L.). Mit viel Kupfersulfat entsteht ein lichtvioletter Niederschlag, der bald schmutzig grün wird (L.). — $CuS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Kupfervitriol und freie β-Mercapto-propionsäure (im Überschuß) geben einen gelben amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen weiß und krystallinisch wird (L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Natronlauge und Soda. — $Hg(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in heißem Wasser (L.).

S-Methyl-thiohydracrylsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-[β-carboxy-äthyl]-sulfoniumhydroxyd, Base des Dimethyl-propiothetins $C_5H_{12}O_3S = HO\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Salz $Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ entsteht aus β-Brom-propionsäure und Dimethylsulfid (CARRARA, *G.* **23** I, 506). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der Dimethylpropiothetinbase und Hydrolyse ihrer Salze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] **6** II, 212, 215, 222. — Salze. Hydrobromid des Dimethyl-propiothetins $C_5H_{11}O_2SBr = Br\cdot S(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nädelchen. F: 115° (Zers.) (C.). — $2C_5H_{11}O_2SCl + PtCl_4$. Orangerote trikline (BILLOWS, *G.* **23** I, 508) Nadeln. F: 184° (C.).

β-Äthylsulfon-propionsäure, Diäthylsulfon-β-carbonsäure $C_5H_{10}O_4S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von β-Jod-propionsäure und äthylsulfinsaurem Natrium; nach 3-stündigem Erhitzen wird der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt (R. OTTO, W. OTTO, *B.* **21**, 995). — Glasglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). F: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

S-Äthyl-thiohydracrylsäure-hydroxymethylat, Methyl-äthyl-[β-carboxy-äthyl]-sulfoniumhydroxyd, Base des Methyl-äthyl-propiothetins $C_6H_{14}O_3S = HO\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid entsteht beim 12-stündigen Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Brom-propionsäure und Methyläthylsulfid am Rückflußkühler (VANZETTI, *G.* **30** I, 183). — Salze. $C_6H_{13}O_2SCl = Cl\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (V.). — $C_6H_{13}O_2SBr = Br\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (V.). — $2C_6H_{13}O_2SCl + PtCl_4$. F: 164° (Zers.) (V.).

S-Carbaminyl-thiohydracrylsäure, Thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester $C_4H_7O_3NS = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 10,5 g Xanthogenamid $H_2N\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ mit 20 g β-Jod-propionsäure (LANGLET, *B.* **24**, 3849). Entsteht auch in geringer Menge beim Kochen von β-Jod-propionsäure-äthylester mit Kaliumrhodanid und Alkohol und Erhitzen des öligen Reaktionsproduktes mit Salzsäure (L.). — Glasglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 147,5°. — $Ag_2C_4H_5O_3NS$. Niederschlag. — $Ca(C_4H_6O_3NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6O_3NS)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

S-Guanyl-thiohydracrylsäure, S-[β-Carboxy-äthyl]-isothioharnstoff $C_4H_8O_2N_2S = H_2N\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit β-Jod-propionsäure und etwas Wasser; man versetzt das Produkt mit Natron bis zur alkalischen

Reaktion, läßt einige Stunden kalt stehen, preßt dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus Wasser um (ANDREASCH, *M.* **6**, 832). — Lange Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 175—176°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. — Wird von Kaliumchlorat und Salzsäure in Harnstoff und Propionsäure-β-sulfonsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ umgewandelt. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und Thiohydracrylsäure.

S-Thiocarbäthoxy-thiohydracrylsäure, β-Äthylxanthogen-propionsäure $C_6H_{10}O_3S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-jod-propionsaurem Kalium oder Natrium und Kalium- oder Natrium-äthylxanthogenat in wäßr. Lösung (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 276; BIILMANN, *A.* **339**, 363). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 71° (H.), 66° (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (B.). — Mit Ammoniak entsteht Thiohydracrylsäure $HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und Dithiodihydracrylsäure $S_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H.; B., *A.* **339**, 365; **348**, 125). — $NaC_6H_9O_3S_2 + 3H_2O$. Weiße rechteckige Blättchen. Leicht löslich in Wasser, jedoch nicht zerfließlich (H.; B.). — $Ca(C_6H_9O_3S_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H.).

Carbonyl-bis-thiohydracrylsäure, Dithiokohlensäure-S.S'-bis-[β-carboxy-äthyl]-ester $C_7H_{10}O_5S_2 = CO(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Äthylxanthogen-propionsäure mit β-Jod-propionsäure (BIILMANN, *C.* **1907** II, 1779; *A.* **364**, 322). — Blendend weiße Nadeln (aus Wasser). F: 115—116°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Essigester, Aceton, Äther und Chloroform, heißem Benzol, unlöslich in Benzin. — Gibt mit alkoholischer Natronlauge Thiohydracrylsäure und Natriumcarbonat.

Thiocarbonyl-bis-thiohydracrylsäure, Trithiokohlensäure-bis-[β-carboxy-äthyl]-ester $C_7H_{10}O_4S_3 = SC(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Kaliumtrithiocarbonat und β-Jod-propionsäure (BIILMANN, *A.* **348**, 138).

Methyl-äthyl-sulfid-α.β'-dicarbonsäure, S-Carboxymethyl-thiohydracrylsäure $C_5H_8O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich 4 Mol.-Gew. Natrium als Amalgam in mit wenig Wasser übergossene Dithiodihydracrylsäure ein und gibt dann 1 Mol.-Gew. chloressigsaures Natrium hinzu (LOVÉN, *B.* **29**, 1140). — Krusten. F: 94°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5\times 10^{-4}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 554). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Methyläthylsulfon-α.β'-dicarbonsäure (s. u.).

Methyl-äthyl-sulfon-α.β'-dicarbonsäure, Sulfon-essigsäure-β-propionsäure $C_5H_8O_6S = HO_2C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 4 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in 3 Mol.-Gew. mit Natriumcarbonat gesättigte Methyläthylsulfid-α.β'-dicarbonsäure (s. o.) unter Umrühren und Kühlung (LOVÉN, *B.* **29**, 1141). — Glänzende Blätter. F: 154—155°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L., B. **29**, 1143). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,1\times 10^{-3}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 559).

Diäthylsulfid-α.β'-dicarbonsäure, S-[α-Carboxy-äthyl]-thiohydracrylsäure, S-[β-Carboxy-äthyl]-thiomilchsäure $C_6H_{10}O_4S = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der Thiomilchsäure und β-jod-propionsaurem Natrium (LOVÉN, *B.* **29**, 1141). — Prismen. F: 72—73°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1\times 10^{-4}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 554). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Diäthylsulfon-α.β'-dicarbonsäure (s. u.).

Diäthylsulfon-α.β'-dicarbonsäure, α.β'-Sulfon-dipropionsäure $C_6H_{10}O_6S = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3 Mol.-Gew. Diäthylsulfid-α.β'-dicarbonsäure $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, gelöst in Soda, mit 4 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in 2%iger Lösung (LOVÉN, *B.* **29**, 1142). — Mikroskopische, sehr leicht lösliche Nadeln. F: 131°.

Diäthylsulfid-β.β'-dicarbonsäure, Thiodihydracrylsäure $C_6H_{10}O_4S = S(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. β-jod-propionsaurem Natrium in die konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumsulfid (LOVÉN, *B.* **29**, 1137). Bei der Einw. von β-Jod-propionsäure auf Alkalihydrosulfid, neben Thiohydracrylsäure (L.). — Perlmutterglänzende Blätter (aus heißem Wasser). F: 128°. 1 Tl. löst sich in 26,9 Tln. Wasser von 26,1°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,8\times 10^{-5}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 553). — Mit Brom wie auch mit Kaliumpermanganat entsteht β.β'-Sulfon-dipropionsäure (s. u.). — $BaC_6H_8O_4S$. Warzen.

Diäthylsulfon-β.β'-dicarbonsäure, β.β'-Sulfon-dipropionsäure $C_6H_{10}O_6S = O_2S(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thiodihydracrylsäure mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung oder besser beim Eintragen von Brom (unter Umschütteln) in mit 10 Tln. Wasser übergossene Thiodihydracrylsäure (LOVÉN, *B.* **29**, 1138). — Glänzende Tafeln. F: 210°. Löslich in 441 Tln. Wasser von 26,8°. Schwer löslich in heißem Alkohol. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,4\times 10^{-4}$ (L., *Ph. Ch.* **13**, 559).

Diäthyldisulfid-β.β'-dicarbonsäure, Dithiodihydracrylsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von roher Thiohydracrylsäure mit Eisenchlorid (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 377). Man zersetzt β-Äthylxanthogen-propionsäure mit Ammoniak und erhitzt die erhaltene Lösung von Thiohydracrylsäure an der Luft (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 277). Man zerlegt β-Äthylxanthogen-propionsäure mit einem Gemisch von Alkohol und Ammoniak und oxydiert die entstandene Thiohydracrylsäure mit Jod (BIILMANN, *A.* **339**, 365). Der Diäthylester entsteht, wenn man β-Jod-propionsäure-äthylester mit Natriumthiosulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung erhitzt und das erhaltene Gemisch in Gegenwart von Kaliumdicarbonat elektrolysiert; man verseift durch Erhitzen mit Salzsäure (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1651). — Dünne silberglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 154—155° (ANDREASCH, *M.* **6**, 836), 155° (BIILMANN, *A.* **339**, 365). Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 1000 Tln. Wasser (LOVÉN, *B.* **29**, 1137 Anm.). Elektrolytische Dissoziationskonstante **k** bei 25°: 3×10^{-5} (L., *Ph. Ch.* **13**, 555).

Diäthylsulfon-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester, β.β'-Sulfon-dipropionsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_6S = O_2S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht β.β'-Sulfon-dipropionsäure mit 10 Tl. absolutem Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (LOVÉN, *B.* **29**, 1138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Diäthyldisulfid-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester, Dithiodihydracrylsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt β-Jod-propionsäure-äthylester mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoholischer Lösung und elektrolysiert das erhaltene Gemisch in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (PRICE, TWISS, *Soc.* **93**, 1651). — Kp_{17}: 194°.

4. Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_3$.

1. ***Butanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-buttersäure, d-α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Brucinsalz der inaktiven α-Oxy-buttersäure (S. 302) wird durch fraktionierte Krystallisation bei höchstens +10° gespalten; zuerst krystallisiert das Salz der linksdrehenden Säure aus, zuletzt das der rechtsdrehenden Säure, verunreinigt mit etwas inaktivem Salz. Man zerlegt die Brucinsalze mit Ammoniak und erhält aus dem Filtrat mit Barytwasser die Bariumsalze der Säuren. Die rechtsdrehende Säure ist nicht in optisch reinem Zustande isoliert worden (GUYE, JORDAN, *C. r.* **120**, 563; *Bl.* [3] **15**, 477).

[d-α-Oxy-buttersäure]-isobutylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Bariumsalz der rechtsdrehenden Säure mit Isobutylalkohol und HCl (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 485). — Kp: 196°. D^{15}: 0,944. n_D: 1,4182. $[\alpha]_D$: +7,7°.

Propionyl-[d-α-oxy-buttersäure]-isobutylester $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-α-Oxy-buttersäure-isobutylester mit Propionylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 490). — Kp: 234°. D^{15}: 0,989. n_D: 1,4271. $[\alpha]_D$: +27,7°.

Butyryl-[d-α-oxy-buttersäure]-isobutylester $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-α-Oxy-buttersäure-isobutylester mit Butyrylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 490). — Kp: 243—245°. D^{15}: 0,972. n_D: 1,4339. $[\alpha]_D$: +24,3°.

n-Valeryl-[d-α-oxy-buttersäure]-isobutylester $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-α-Oxy-buttersäure-isobutylester mit n-Valerylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 491). — Kp: 256°. D^{15}: 0,966. n_D: 1,4289. $[\alpha]_D$: +18,7°.

n-Capronyl-[d-α-oxy-buttersäure]-isobutylester $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-α-Oxy-buttersäure-isobutylester und n-Capronylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 491). — Kp: 270°. $[\alpha]_D$: +16,3°.

Pelargonyl-[d-α-oxy-buttersäure]-isobutylester $C_{17}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-α-Oxy-buttersäure-isobutylester mit Pelargonylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 492). — F: 55°. Kp: 315°. $[\alpha]_D$: +12,1°.

d-α-Oxy-buttersäure-ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I S. 385), **[d-α-Oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester** $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der d-α-Oxy-buttersäure mit linksdrehendem Amylalkohol und HCl (G., J., *Bl.* [3] **15**, 486). — Kp: 210°. D^{15}: 0,963. n_D: 1,4288. $[\alpha]_D$: +8,1°.

b) ***Linksdrehende α-Oxy-buttersäure, l-α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven α-Oxy-buttersäure mittels Brucins;

vgl. darüber bei d-α-Oxy-buttersäure. — Durch Spaltung der inaktiven Säure mittels Penicillium glaucum, das man auf der Lösung ihres Ammoniumsalzes wachsen läßt (Mc Kenzie, Harden, *Soc.* **83**, 430); man säuert an, äthert die l-α-Oxy-buttersäure aus und führt sie in ihr Zinksalz über (Mc K., H.). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$ (Guye, Jordan, *Bl.* [3] **15**, 478).

[l-α-Oxy-buttersäure]-äthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Bariumsalz der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Guye, Jordan, *C. r.* **120**, 632; *Bl.* [3] **15**, 482). — Flüssig. Kp: 165—170°. D^{15}: 0,978. n_D: 1,4101. $[\alpha]_D$: $-1,9°$.

[l-α-Oxy-buttersäure]-butylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der Säure mit Butylalkohol und Chlorwasserstoff (G., J., *C. r.* **120**, 632; *Bl.* [3] **15**, 483). — Kp: 197—203°. D^{15}: 0,982. n_D: 1,4267. $[\alpha]_D$: $-9,7°$.

Acetyl-[l-α-oxy-buttersäure]-butylester $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-$\alpha$-Oxy-buttersäure-butylester mit Acetylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 488). — Kp: 230°. D^{15}: 1,006. n_D: 1,4270. $[\alpha]_D$: $-30,7°$.

[l-α-Oxy-buttersäure]-isobutylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Bariumsalz der Säure mit Isobutylalkohol und Chlorwasserstoff (G., J., *C. r.* **120**, 632; *Bl.* [3] **15**, 483). — Kp: 197°. D^{15}: 0,965. n_D: 1,4251. $[\alpha]_D$: $-7,7°$.

Acetyl-[l-α-oxy-buttersäure]-isobutylester $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-$\alpha$-Oxy-buttersäure-isobutylester mit Acetylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 487). — Kp: 202°. D^{15}: 1,005. n_D: 1,4273. $[\alpha]_D$: 27,9°.

Nitrat des [l-α-Oxy-buttersäure]-isobutylesters $C_8H_{15}O_5N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem l-$\alpha$-Oxy-buttersäure-isobutylester mit einem Gemisch von Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure (G., J., *Bl.* [3] **15**, 495). — D^{15}: 1,075. n_D: 1,4266. $[\alpha]_D$: $-43,2°$.

l-α-**Oxy-buttersäure-ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385), **[l-α-Oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der l-α-Oxy-buttersäure mit linksdrehendem Amylalkohol und HCl (G., J., *Bl.* [3] **15**, 484). — Kp: 208°. D^{15}: 0,944. n_D: 1,4263. $[\alpha]_D$: $-7,3°$.

[d-Methyl-äthyl-acetyl]-[l-α-oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [l-$\alpha$-Oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester mit d-Methyl-äthyl-acetylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 494). — Kp: 250°. D^{15}: 0,959. n_D: 1,4322. $[\alpha]_D$: $-15,1°$.

[dl-Methyl-äthyl-acetyl]-[l-α-oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [l-$\alpha$-Oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester und dl-Methyl-äthyl-acetylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 493). — Kp: 252°. D^{15}: 0,964. n_D: 1,4363. $[\alpha]_D$: $-15,3°$.

[l-α-Oxy-buttersäure]-[dl-amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 388) $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der l-α-Oxy-buttersäure mit dl-Amylalkohol und Chlorwasserstoff (G., J., *C. r.* **120**, 632; *Bl.* [3] **15**, 483). — Kp: 209°. D^{15}: 0,950. n_D: 1,4282. $[\alpha]_D$: $-8,5°$.

[l-α-Oxy-buttersäure]-n-heptylester $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der l-α-Oxy-buttersäure mit n-Heptylalkohol und Chlorwasserstoff (G., J., *C. r.* **120**, 632; *Bl.* [3] **15**, 484). — Kp: 245°. D^{15}: 0,928. n_D: 1,4347. $[\alpha]_D$: $-6,1°$.

Acetyl-[l-α-oxy-buttersäure]-n-heptylester $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus l-$\alpha$-Oxy-buttersäure-n-heptylester mit Acetylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 488). — Kp: 258°. D^{15}: 0,969. n_D: 1,4268. $[\alpha]_D$: $-21,8°$.

[l-α-Oxy-buttersäure]-n-octylester $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der l-α-Oxy-buttersäure mit n-Octylalkohol und Chlorwasserstoff (G., J., *C. r.* **120**, 632; *Bl.* [3] **15**, 485). — Kp: 255°. D^{15}: 0,916. n_D: 1,4313. $[\alpha]_D$: $-5,3°$.

Acetyl-[l-α-oxy-buttersäure]-n-octylester $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus [l-$\alpha$-Oxy-buttersäure]-n-octylester mit Acetylchlorid (G., J., *Bl.* [3] **15**, 489). — Kp: 265—270°. D^{15}: 0,965. n_D: 1,4360. $[\alpha]_D$: $-18,6°$.

c) ***Inaktive α-Oxy-buttersäure, dl-α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Propionaldehyd durch mehrtägiges Stehenlassen mit überschüssiger wasserfreier Blausäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (D: 1,185) erst bei 16—18°, dann bei 60—70° (Przibytek, Ж. **8**, 335). Aus α-Chlor-buttersäure oder ihrem Äthylester durch Erhitzen mit Barytwasser (Markownikow, *A.* **153**, 242). Aus α-Brom-buttersäure durch Behandlung mit Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser (Friedel, Machuca, *A.* **120**, 283) oder durch Abdampfen mit Natronlauge (Naumann, *A.* **119**, 117).

Quantitativer Verlauf der Bildung aus α-Brom-buttersäure mit Natronlauge: LOSSEN, SMELKUS, *A.* **342**, 140. Aus α-Brom-buttersäure-äthylester durch Erhitzen mit Barytwasser (MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 243). Beim Erhitzen von Äthyltartronsäure $C_2H_5 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ auf 180° (GUTHZEIT, *A.* **209**, 234). Durch Einw. von Propionylcarbinol in siedender wäßr. Lösung auf Kupferhydroxyd (KLING, *C. r.* **140**, 1345; *A. ch.* [8] **5**, 546; *Bl.* [3] **35**, 211). — *Darst.* Man kocht 5—6 Stunden lang 100 g α-Brom-buttersäure mit 500 ccm Wasser und 1 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat, dampft ab, versetzt mit der berechneten Menge Salzsäure, saugt vom Bromkalium und Chlorkalium ab, entzieht dem Filtrat die α-Oxy-buttersäure durch Äther und reinigt sie durch Destillation im Vakuum (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 104). Zur Reinigung roher α-Oxy-buttersäure kann man sich des leicht krystallisierenden Zinksalzes bedienen (NAUMANN, *A.* **119**, 117; MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 242).

Krystallinisch, an feuchter Luft zerfließlich. Schmilzt bei 43—44° (MAR., *A.* **153**, 244), nach dem Sublimieren bei 42—42,5° (PRZIBYTEK, Ж. **8**, 337). Sublimiert bei 60° bis 70° (PRZIBYTEK). Siedet unter Zersetzung und Anhydridbildung bei 225—260° (MAR.). Kp_{14}: 140° (BISCHOFF, WALDEN). Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 43. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 331. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 330.

Inaktive α-Oxy-buttersäure läßt sich mittels Brucins in die aktiven Komponenten spalten (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 477). Aktivierung durch Pilze: MC KENZIE, HARDEN, *Soc.* **83**, 430.

Bei der Elektrolyse einer konz. Lösung des Natriumsalzes der α-Oxy-buttersäure entstehen am + Pol Propionaldehyd und etwas Ameisensäure (MILLER, HOFER, *B.* **27**, 468). α-Oxy-buttersäure wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydiert (MARKOWNIKOW, *A.* **176**, 311). Nach LEY (Ж. **9**, 131) entstehen hierbei nur Propionaldehyd und Propionsäure. Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd: DAKIN, *C.* **1908** I, 1161. Beim Behandeln des Äthylesters der α-Oxy-buttersäure mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung entsteht Propionylameisensäureester $C_2H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (ARISTOW, DEMJANOW, Ж. **19**, 267; *B.* **20** Ref., 698). — Giftwirkung der α-Oxy-buttersäure: KARCZAG, *Z. B.* **53**, 93.

$AgC_4H_7O_3$. Drusenförmig vereinte Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 245). — $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser, besonders in der Hitze (MAR.). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Fast unlöslich in Alkohol (DUVILLIER, *Bl.* [3] **2**, 140). — $Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Warzen, aus dünnen Prismen bestehend (MAR.). 100 Tle. Wasser lösen bei 17—18° 2,35 Tle. wasserhaltiges Salz (PRZIBYTEK, Ж. **8**, 337). Unlöslich in Alkohol (PRZ.).

α-Methoxy-buttersäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methyl- bezw. Äthylester entsteht aus α-Brom-buttersäure-methyl- bezw. -äthyl-ester mit Natriummethylat; man verseift die Ester durch Kochen mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 548). — Flüssig. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $NaC_5H_9O_3$. Löslich in Alkohol. — $AgC_5H_9O_3$. Krystalle. Wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 120°). Wachsartig. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(C_5H_9O_3)_2$ (bei 120°). Harzartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

α-Äthoxy-buttersäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhält den Äthylester aus α-Brom-buttersäureester und Natriumäthylat; man verseift ihn durch Kochen mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 532). — Ölig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $KC_6H_{11}O_3$. Sehr zerfließliche, mikroskopische Nadeln. — $AgC_6H_{11}O_3$. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Amorph. Löslich in Wasser und Alkohol. — Zinksalz. Harzig. Löslich in Wasser und Äther, sehr leicht in Alkohol.

α-{[α-Carboxy-äthyl]-oxy}-buttersäure, α-Methyl-α'-äthyl-diglykolsäure $C_7H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus α-Brom-buttersäure-äthylester und der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters in Äther; man verseift mit alkoholischer Natronlauge (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **146**, 26). — Nadeln (aus Benzol). F: 69°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol. — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 140—150° teilweise, beim Erhitzen mit Acetylchlorid völlig, in ihr Anhydrid über. Das neutrale Natriumsalz und das saure Magnesiumsalz krystallisieren gut.

α-{[α-Carboxy-propyl]-oxy}-buttersäure, Dipropyläther-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Diäthyl-diglykolsäure („Butodiglykolsäure") $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 470 g α-Brom-buttersäure und 450 g festem gepulvertem NaOH (LOSSEN, SMELKUS, *A.* **342**, 141). Aus dem Zinksalz der α-Brom-buttersäure beim Mischen mit gepulvertem NaOH (L., S., *A.* **342**, 144). — Hygroskopische Prismen. F: 26°. Kp_{11}: 117°. Schwer löslich in Petroläther, sehr leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Propionaldehyd und eine Säure vom Schmelzpunkt 75°. — $(NH_4)_2C_8H_{12}O_5$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und

Alkohol, unlöslich in Äther. — $2NaC_8H_{13}O_5 + C_8H_{14}O_5 + H_2O$. Drusen von Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Na_2C_8H_{12}O_5$. Blättchen oder Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — $KC_8H_{13}O_5 + {}^1/_2H_2O$. Rechtwinklige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $K_2C_8H_{12}O_5$. Hygroskopische Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. — $CuC_8H_{12}O_5 + H_2O$. Hellblaue Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Quadratische Säulen (aus Wasser). — $CaC_8H_{12}O_5 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_8H_{12}O_5 + {}^1/_2H_2O$. Prismatische Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $ZnC_8H_{12}O_5$. Mikroskopische Würfel. — $PbC_8H_{12}O_5$. Sehr wenig löslicher Niederschlag.

Nitrat der α-Oxy-buttersäure $C_4H_7O_5N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 20 g α-oxy-buttersaurem Zink in ein Gemisch von 25 g rauchender Salpetersäure und 40 g konz. Schwefelsäure unter Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung (DUVAL, *C. r.* **137**, 1263; *Bl.* [3] **31**, 245). — Schwach gelbliche Nadeln. **F: 45°.** Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Ligroin.

Hydroxylamin-O-α-buttersäure $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben Benzoesäureäthylester bei mehrmaligem Eindampfen der Säure $C_2H_5\cdot O\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 932) mit verdünnter Salzsäure; man stellt das Silbersalz dar und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff (WERNER, FALCK, *B.* **29**, 2658). — F: 156° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — $C_4H_9O_3N + HCl$. Krystalle. **F: 165,5°.** Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln.

α-Methoxy-buttersäure-methylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-methylester mit Natriummethylat in Methylalkohol (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 557). — Kp: 150—155°.

α-Äthoxy-buttersäure-methylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-äthoxy-buttersaurem Natrium mit Methyljodid und Methylalkohol im Druckrohr (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 541). — Kp: 156—158°.

α-Oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Wurde erhalten beim Erhitzen von α-Brom-buttersäure-äthylester mit α-oxy-buttersaurem Natrium und Alkohol im Druckrohr auf 180° (SCHREINER, *A.* **197**, 15). Durch 12-stündiges Kochen von 100 g α-Oxy-buttersäure und 75 g entwässertem Kupfersulfat in 200 g absolutem Alkohol (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 331). — Kp_{760}: 167° (korr.) (SCH.); Kp: 165° (C., H.). D^0: 1,0044; D^{10}: 0,9952; D^{41}: 0,9726; D^{82}: 0,9098 (SCH.).

α-Methoxy-buttersäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-methoxy-buttersaurem Natrium und Äthyljodid (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 554). — Kp: 159—161° (D.); Kp_{760}: 148° (korr.) (SCHREINER, *A.* **197**, 16; vgl. PALOMAA, *B.* **42**, 1300). D^0: 0,9482; D^{24}: 0,9223; D^{60}: 0,8854; D^{84}: 0,8620 (SCH., *A.* **197**, 21).

α-Äthoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester und Natriumäthylat in Alkohol (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 532). — Kp: 166—170° (D.); Kp_{760}: 168,5° (korr.) (SCHREINER, *A.* **197**, 16; vgl. PALOMAA, *B.* **42**, 1300). D^0: 0,9030; D^{22}: 0,8804; D^{63}: 0,8376; D^{82}: 0,8086 (SCH.); D^{19}: 0,930 (D.).

α-Acetoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester und Kaliumacetat (GAL, *A.* **142**, 373). — Kp: 198°.

α-Butyryloxy-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester und Kaliumbutyrat (GAL, *A.* **142**, 373). — Kp: 215°.

α-{[α-Carbäthoxy-äthyl]-oxy}-buttersäure-äthylester, α-Methyl-α'-äthyl-diglykolsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester und der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters in Äther (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **146**, 26). — Flüssig. Kp_{25}: 130°. D^{16}: 1,0774. Unlöslich in Wasser. — Gibt mit alkoholischem Ammoniak das Diamid (S. 305).

α-Oxy-buttersäure-ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **[dl-α-Oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Drehungsvermögen: WALDEN, Ж. **30**, 779; *C.* **1899** I, 327.

[dl-Methyl-äthyl-acetyl]-[dl-α-oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [dl-α-Oxy-buttersäure]-[d-amyl]-ester mit dl-Methyläthylacetylchlorid (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 493). — Kp: 258°. D^{15}: 0,961. n_D: 1,4347. $[\alpha]_D$: +0,6°.

α-Oxy-buttersäure-ester des inaktiven Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 388), **[dl-α-Oxy-buttersäure]-[dl-amyl]-ester** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot$

$CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-α-Oxy-buttersäure und dl-Amylalkohol mit Chlorwasserstoff (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 487). — Kp: 207°. D^{15}: 0,938. n_D: 1,4232.

[d-Methyl-äthyl-acetyl]-[dl-α-oxy-buttersäure]-[dl-amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 388) $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [dl-α-Oxy-buttersäure]-[dl-amyl]-ester mit d-Methyläthylacetylchlorid (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] **15**, 494). — Kp: 254°. D^{15}: 0,962. n_D: 1,4362. $[\alpha]_D$: +0,1°.

Methylen-α-oxy-buttersäure $C_5H_8O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot O \\ \quad\quad\quad\; O \text{———} CH_2 \end{array}$ s. Syst. No. 2738.

N.N'-Bis-[α-oxy-butyryl]-harnstoff $C_9H_{16}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf α-Oxy-buttersäureester und Harnstoff in Alkohol (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 331). Beim Kochen von α-Oxy-butyryl-cyanamid (s. u.) mit 10%iger Schwefelsäure (C., H.). — Prismen. Beginnt bei 46° zu erweichen, schmilzt bei 48—49°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von Ammoniak. — $Ag_2C_9H_{14}O_5N_2 + 1^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser).

α-Oxy-butyryl-cyanamid $C_5H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf α-Oxy-buttersäureester und Thioharnstoff in siedendem absolutem Alkohol (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **42**, 338). — Plättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Chloroform). Beginnt bei 205° zu erweichen, schmilzt bei 207° bis 208°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und warmem Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther. — Geht beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure in symm. Bis-[α-oxy-butyryl]-harnstoff (s. o.) über.

α-Methoxy-buttersäure-amid, α-Methoxy-butyramid $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Methoxy-buttersäure-methylester durch 3-tägiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 558). — Nadeln. F: 77° bis 78°. Verflüchtigt sich schon unter 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

α-Äthoxy-buttersäure-amid, α-Äthoxy-butyramid $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Äthoxy-buttersäure-äthylester durch 3-tägiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 542). — Blättchen. F: 68—69°. Verflüchtigt sich schon bei 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

α-{[α-Carbaminyl-äthyl]-oxy}-buttersäure-amid, α-Methyl-α'-äthyl-diglykolsäure-diamid $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Methyl-α'-äthyl-diglykolsäure-diäthylester (S. 304) mit alkoholischem Ammoniak (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **146**, 27). — Nadeln. F: 140—142°.

Butanol-(2)-nitril-(1), α-Oxy-buttersäure-nitril, α-Oxy-butyronitril, α-Cyan-propylalkohol, Propionaldehyd-cyanhydrin $C_4H_7ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Propionaldehyd und Blausäure unter Zusatz von 1—2 Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat oder Kaliumcyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 251; vgl. HENRY, *C.* **1898** I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von süßlich-bitterem Geschmack (H.). Kp_{23}: 102° bis 103°; D^{15}: 0,9690 (U.); D^{11}: 1,0238 (H.). n_D^{15}: 1,41745 (U.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (H.). Zerfällt beim Erhitzen wieder.

α-Acetoxy-buttersäure-nitril, α-Acetoxy-butyronitril $C_6H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf α-Oxy-buttersäure-nitril (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 244; HENRY, *J.* **1890**, 667; *C.* **1898** I, 984). — Flüssig. Kp_{764}: 183°; D^0: 1,019; $D^{12,5}$: 1,006 (C.). Kp_{765}: 186°; D^{12}: 1,0027 (H., *J.* **1890**, 667).

3-Chlor-butanol-(2)-säure-(1), β-Chlor-α-oxy-buttersäure $C_4H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) Niedrigschmelzende β-Chlor-α-oxy-buttersäure $C_4H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Sättigen von β-Methylglycidsäure $CH_3 \cdot \overset{\lceil O \rceil}{CH \cdot CH} \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2572) mit bei 0° gesättigter Salzsäure (MELIKOW, *A.* **234**, 205). Aus Isocrotonsäure und unterchloriger Säure (M., PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **266**, 358). — Lange, nicht zerfließliche Prismen. F: 85—86° (M., *A.* **234**, 206). In jedem Verhältnis löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M., *A.* **234**, 206). — Wird von alkoholischem Kali in β-Methylglycidsäure übergeführt (M., *A.* **234**, 206). Das Natriumsalz liefert bei der Destillation mit Wasser Propionaldehyd (M., P.-K., Ж. **21**, 395). — $Ca(C_4H_6O_3Cl)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 75°. Zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Leicht löslich in Wasser (M., *B.* **16**, 1269; *A.* **234**, 206). — $Zn(C_4H_6O_3Cl)_2 + 2H_2O$. Prismen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M., *B.* **16**, 1268; *A.* **234**, 206).

b) Hochschmelzende β-Chlor-α-oxy-buttersäure (Iso-β-chlor-α-oxy-buttersäure) $C_4H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der β-Methylisoglycidsäure (Syst. No. 2572) $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke) mit bei 0° gesättigter Salzsäure (Melikow, Petrenko-Kritschenko, *A.* **266**, 368). — Prismen (aus Äther). F: 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht β-Methylisoglycidsäure. Das Natriumsalz liefert beim Destillieren mit Wasser Propionaldehyd. — $Ca(C_4H_6O_3Cl)_2$. Körner. — $Zn(C_4H_6O_3Cl)_2$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

3-Brom-butanol-(2)-säure-(1), β-Brom-α-oxy-buttersäure $C_4H_7O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methylglycidsäure (Syst. No. 2572) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Melikow, *A.* **234**, 207; *J. pr.* [2] **61**, 557). Entsteht nur in geringer Menge neben α-Brom-β-oxy-buttersäure durch Einw. von unterbromiger Säure auf Crotonsäure (*M., J. pr.* [2] **61**, 556). — Prismen (aus Äther und Ligroin). *F:* 96—97° (*M., J. pr.* [2] **61**, 557). — Gibt, mit Schwefelsäure destilliert, etwas 3-Brom-buten-(2)-säure-(1) (F: 94°) (M., *J. pr.* [2] **61**, 558). Beim Erhitzen der Lösung des Natriumsalzes entsteht Propionaldehyd (M., *J. pr.* [2] **61**, 557).

3.4-Dibrom-butanol-(2)-säure-(1), β.γ-Dibrom-α-oxy-buttersäure $C_4H_6O_3Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromieren von Vinylglykolsäure in Chloroform (van der Sleen, *R.* **21**, 227). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 121—121,5°. — Wird durch Natriumamalgam zu α-Oxy-buttersäure reduziert.

Amid $C_4H_7O_2NBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Bromieren von Vinylglykolsäureamid in Chloroform (van der Sleen, *R.* **21**, 221). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leichter löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol; doch tritt beim Kochen mit diesen Agenzien allmählich Zersetzung ein.

Butanthiol-(2)-säure-(1), α-Sulfhydryl-buttersäure, α-Mercapto-buttersäure $C_4H_8O_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure und alkoholischem Kaliumhydrosulfid (Duvillier, *C. r.* **86**, 49; *Bl.* [2] **30**, 507). Aus α-Äthylxanthogen-buttersäure (s. u.) und alkoholischem Ammoniak (Biilmann, *A.* **339**, 368). — Farbloses übelriechendes Öl. Kp_{19}: 118—122° (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (D.). — $PbC_4H_6O_2S$. In Wasser äußerst schwer löslich (B.).

α-[Äthylxanthogen]-buttersäure $C_7H_{12}O_3S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-brom-buttersaurem Natrium und Kaliumxanthogenat (Biilmann, *A.* **339**, 367). — Krystalle (aus Wasser). F: 55°.

Dipropylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Thio-dibuttersäure $C_8H_{14}O_4S = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumsulfid und 1 Mol.-Gew. Kaliumhydrosulfid in 2 Mol.-Gew. α-Brom-buttersäure-äthylester. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol, fällt mit Bariumchlorid und zerlegt das Bariumsalz durch Schwefelsäure (Lovén, *J. pr.* [2] **32**, 102). — Nadeln. F: 105°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in schwefelsäurehaltigem Wasser. — Wird von Kaliumpermanganat zu α.α'-Sulfon-dibuttersäure oxydiert. — $BaC_8H_{12}O_4S$. Fast unlösliche Krystallkörner.

Dipropylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Sulfon-dibuttersäure $C_8H_{14}O_6S = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus dem Diäthylester der Sulfondiessigsäure, Natriumäthylat und Äthyljodid bei 120—130°; man verseift ihn durch Barytwasser, übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus (Lovén, *B.* **17**, 2824). Sulfondibuttersäure entsteht auch bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von α.α'-Thio-dibuttersäure mit Kaliumpermanganat (Lovén, *J. pr.* [2] **33**, 104). — Oktaeder. F: 152°.

Dipropyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Dithio-dibuttersäure $C_8H_{14}O_4S_2 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht, wenn man α-Brom-buttersäure-äthylester mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoholischer Lösung kocht und die erhaltene Lösung in Gegenwart von Kaliumdicarbonat elektrolysiert; man verseift den Ester durch Erhitzen mit Salzsäure (Price, Twiss, *Soc.* **95**, 1052). — Gelbe, viscose, schwach unangenehm riechende Masse. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Zinkstaub und Essigsäure α-Mercapto-buttersäure.

α-Rhodan-buttersäure-methylester $C_6H_9O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-methylester und Rhodankalium (Wheeler, Barnes, North, *Am.* **24**, 79, 80). — Öl. Kp_{23}: 125°.

α-Rhodan-buttersäure-äthylester $C_7H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester durch Kochen mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung (WHEELER, BARNES, NORTH, *Am.* **24**, 80). — Öl. Kp_{23}: 134—136°.

α-[Äthylxanthogen]-buttersäure-äthylester $C_9H_{16}O_3S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester und xanthogensaurem Kalium (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 448). — Hellgelbes dickflüssiges Öl.

Dipropyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, α.α'-Dithio-dibuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe bei Dipropyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure (S. **306**). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{22}: 187° (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1052).

α-Rhodan-buttersäure-isoamylester $C_{10}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-isoamylester und Rhodankalium (WHEELER, BARNES, NORTH, *Am.* **24**, 80). — Öl. Kp_{23}: 158—160°.

2. ***Butanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende β-Oxy-buttersäure, d-β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* dl-β-Oxy-buttersäure wird mittels Chinins in die aktiven Komponenten gespalten. Das schwer lösliche Chininsalz der linksdrehenden Säure krystallisiert aus. Die aus der Mutterlauge isolierte rechtsdrehende Säure wird in das Strychninsalz übergeführt, das durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylacetat rein erhalten wird. Man zerlegt das Salz mit n-Kalilauge, konzentriert das Filtrat, entfernt dann das Strychnin mit Chloroform, säuert mit Schwefelsäure an und isoliert die d-Säure durch Extraktion mit Äther (MC KENZIE, *Soc.* **81**, 1402, 1405). Man läßt auf der Ammoniumsalzlösung der dl-β-Oxy-buttersäure Aspergillus griseus wachsen (MC K., HARDEN, *Soc.* **83**, 430). — Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: +24,3° in Wasser (c = 2,226) (MC K., *Soc.* **81**, 1405). — Wird im Organismus schneller zersetzt als die l-Säure (MC K., *Soc.* **81**, 1409).

b) ***Linksdrehende β-Oxy-buttersäure, l-β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *V.* Im diabetischen Harn (E. KÜLZ, *Z. B.* **20**, 165; MINKOWSKI, *A. Pth.* **18**, 35, 147). In schweren Fällen von Diabetes werden täglich bis zu 20 und 30 g β-Oxybuttersäure im Harn ausgeschieden (MAGNUS-LEVY, *A. Pth.* **42**, 149; *C.* **1899** II, 63). Findet sich auch im Blute der Diabetiker (HUGOUNENQ, *Bl.* [2] **47**, 545). Zur Bildung im diabetischen Organismus vgl. ferner z. B.: BAER, BLUM, *A. Pth* **55**, 89; **56**, 92; **59**, 321; *B. Ph. P.* **10**, 80; **11**, 101; EMBDEN, ENGEL, *B. Ph. P.* **11**, 323. Über Vorkommen bei sonstigen pathologischen Zuständen vgl.: E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1073. — *B.* Beim Kochen des Methylesters der rechtsdrehenden β-Chlor-buttersäure mit Wasser (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* **42**, 1226), sowie beim Kochen der rechtsdrehenden β-Chlor-buttersäure mit Wasser (F., SCH.) oder aus dem Natriumsalz der rechtsdrehenden β-Chlor-buttersäure in Wasser mit Silberoxyd (E. F., SCH.). Durch Spaltung der dl-β-Oxy-buttersäure mittels Chinin; es scheidet sich das schwerlösliche Chininsalz der l-β-Oxy-buttersäure aus. Aus dem Alkaloidsalz macht man die Säure frei wie bei d-β-Oxy-buttersäure beschrieben (MC KENZIE, *Soc* **81**, 1403). Bildung aus dl-β-Oxy-buttersäure durch Pilze: MC K., HARDEN, *Soc.* **83**, 430. — *Darst.* Aus dem Harn von Diabetikern, vgl.: M.-L., *A. Pth* **45**, 390; E. F., SCH., *B.* **42**, 1221. Zur Reinigung verwandelt man die Säure in den Methylester, aus dem man sie durch Verseifung mittels alkoholischer Natronlauge wiedererhält (E. F., SCH., *B.* **42**, 1222).

Monokline (BÜCKING, *A. Pth.* **45**, 394) Krystalle. Sehr hygroskopisch (MC K., *Soc.* **81**, 1404). Sintert bei 47,5—48° und schmilzt bei 49—50° (M.-L., *A. Pth* **45**, 396), 45,5° bis 48° (MC K., *Soc* **81**, 1404). Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, nicht löslich in Benzol (M.-L., *A. Pth.* **45**, 396). $[\alpha]_D^{0}$: —24,23° (in 1—10%iger wäßr. Lösung) (M.-L., *A. Pth.* **45**, 397); $[\alpha]_D^{18}$: —24,9° in Wasser (c = 8,3304) (MC K., *Soc.* **81**, 1404). — Zerfällt bei der Destillation für sich oder mit 10%iger Schwefelsäure in Crotonsäure und Wasser (KÜLZ, *A. Pth.* **18**, 291). Gibt mit Phosphorpentachlorid unter Kühlung rechtsdrehende β-Chlor-buttersäure neben Crotonsäure (E. F., SCH., *B.* **42**, 1225). — Zeigt bei Fütterungs- und Injektionsversuchen keine spezifische Giftwirkung (WALDVOGEL, *C.* **1898** II, 867). Über das physiologische Verhalten s. ferner E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1074.

Nachweis im Harn: Man dampft 5—10 ccm auf ⅓ Vol. ein, säuert mit einigen Tropfen konz. Salzsäure an, rührt mit Gips an, pulvert die erstarrte Masse und extrahiert sie zweimal

mit Äther. Man löst den Verdampfungsrückstand des Äthers in Wasser, neutralisiert mit Bariumcarbonat und fügt 2—3 Tropfen käufliches Wasserstoffsuperoxyd sowie einige Tropfen Ferrichloridlösung, die eine Spur Ferrochlorid enthält, hinzu. Überschuß der Oxydationsmittel ist zu vermeiden. Man erhält eine Rosafärbung (Acetessigsäurereaktion!) (BLACK, *C.* **1908** II, 1896). — Quantitative Bestimmung im Harn: Man macht den zu untersuchenden Harn (100 ccm) mit Soda schwach alkalisch und dampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne. Durch Erwärmen des Rückstandes mit 150—200 ccm 50—55%iger Schwefelsäure entsteht Crotonsäure, die abdestilliert und mit $n/_{10}$-Natronlauge titriert wird (DARMSTÄDTER, *H.* **37**, 355). Bestimmung, auf Oxydation zu Aceton beruhend: SHAFFER, *C.* **1908** II, 1896. Bestimmung, auf Isolierung und Feststellung der Drehung beruhend: MAGNUS-LEVY, *A. Pth.* **45**, 390; BERGELL, *H.* **33**, 310; BLACK, *C.* **1908** II, 1896.

$NaC_4H_7O_3$. $[\alpha]_D^{15}$: $-14,5^0$ in Wasser (c = 8,518) (MC KENZIE, *Soc.* **81**, 1404). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{18}$: $-12,3^0$ in Wasser (c = 4,3742) (MC K., *Soc.* **81**, 1407). — $AgC_4H_7O_3$. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{15}$: $-8,64^0$ (in 1,41%iger wäßr. Lösung) (KÜLZ, *Z. B.* **20**, 170). — Magnesiumsalz. $[\alpha]_D^{18}$: $-17,9^0$ in Wasser (c = 14,3937) (MC K., *Soc.* **81**, 1407). — Zinksalz. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, nicht ganz leicht in Wasser (KÜLZ, *Z. B.* **20**, 170). $[\alpha]_D^{18}$: $-17,9^0$ in Wasser (c = 22,2125) (MC K., *Soc.* **81**, 1407).

l-β-Oxy-buttersäure-methylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der linksdrehenden β-Oxy-buttersäure durch Methylalkohol und HCl (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* **42**, 1221). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 67—68,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. D^{20}: 1,058. $[\alpha]_D^{20}$: $-21,09^0$. — Gibt mit Phosphorpentachlorid rechtsdrehenden β-Chlor-buttersäure-methylester und einen chlor- und phosphorhaltigen Körper vom Kp_{13}: 115—125°.

c) ***Inaktive β-Oxy-buttersäure, dl-β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetessigester und Natriumamalgam in der Kälte (J. WISLICENUS, *A.* **149**, 207). Aus Aldol durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd (WURTZ, *C. r.* **76**, 1167). Durch Kochen von Vinylessigsäure mit Natronlauge neben etwas Crotonsäure (FICHTER, SONNENBORN, *B.* **35**, 941). Aus Crotonsäure durch Überführung in die komplexe Mercuriverbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH-CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad Hg-O \end{matrix}$ (Syst. No. 446) und Zersetzung derselben mit H_2S in natronalkalischer Lösung (BIILMANN, *B.* **43**, 579). Durch Verseifung des rohen β-Oxybutyronitrils, dargestellt aus 1-Chlor-propanol-(2) mit KCN in Alkohol bei 100° (MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 237). — Zäher hygroskopischer Sirup (WI., *A.* **149**, 209). Kp_{12-14}: ca. 130° (FICHTER, KRAFFT, *B.* **32**, 2799). Mit Wasserdämpfen flüchtig (WI., *A.* **149**, 210). Zersetzt sich beim Destillieren in Wasser und Crotonsäure (WI., *Z.* **1869**, 325; HEMILIAN, *A.* **174**, 323). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 331. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Acetessigsäure, Aceton, Acetaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd (DAKIN, *C.* **1908** I, 1161). Liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Crotonsäure (BIILMANN, *B.* **43**, 580). Ungiftig (STERNBERG, *C.* **1898** II, 47). Über die physiologische Wirkung s. ferner: ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1075. — $NaC_4H_7O_3$. Hygroskopische Krystalle (aus absolutem Alkohol) (J. WISLICENUS, *A.* **149**, 210). — $Cu(C_4H_7O_3)_2$. Blaugrün, amorph, äußerst leicht löslich (WI., *A.* **149**, 213). — $AgC_4H_7O_3$. Haarfeine Krystalle. Löslich in lauwarmem Wasser (WI., *A.* **149**, 211). — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. Kaum löslich in absolutem Alkohol (WI., *A.* **149**, 212). — $Zn(C_4H_7O_3)_2$. Amorph. Zerfließt an feuchter Luft (WI., *A.* **149**, 212).

β-Methoxy-buttersäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus 20 g Crotonsäuremethylester mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 28 g absolutem Methylalkohol; man verseift ihn mit 10%iger Natronlauge (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 476). — $NaC_5H_9O_3$ (bei 100°).

β-Äthoxy-buttersäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Crotonsäureäthylester mit alkoholischer Natriumäthylatlösung; man verseift ihn mit Natronlauge (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 478). Aus β-Äthoxy-buttersäure-nitril beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure (PINNER, *B.* **12**, 2058). — Flüssig. Kp: 213° bis 220° (PI.). — $KC_6H_{11}O_3$ (bei 105°). Zerfließliche Nadeln (PU., M.).

Nitrat der β-Oxy-buttersäure $C_4H_7O_5N = CH_3\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6 g β-oxy-buttersaurem Natrium, 10 g rauchender Salpetersäure und 50 g konz. Schwefelsäure bei sehr niedriger Temperatur (DUVAL, *Bl.* [3] **31**, 245). — Hellgelbes Öl. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin.

β-Oxy-buttersäure-methylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Oxy-buttersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* **42**, 1222). — Flüssig. Kp_{12-13}: 67—68°.

β-Methoxy-buttersäure-methylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Siehe β-Methoxy-buttersäure. — Flüssig. Kp: 146—148° (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 476).

β-Oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd, neben anderen Verbindungen (TISCHTSCHENKO, Ж. **38**, 398; *C.* **1906** II, 1309). Aus salzsaurem β-Amino-buttersäure-äthylester auf Zusatz von Natriumnitrit (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1277). — Gelbliche dicke Flüssigkeit. Kp: 170° (C., M.); Kp_8: 72—74° (T.). — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

β-Äthoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe β-Äthoxy-buttersäure. — Flüssig. Kp: 168—173° (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 478).

Methylen-β-oxy-buttersäure $C_5H_8O_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \\ O-CH_2-O \end{matrix}$ s. Syst. No. 2738.

β-Acetoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd, neben anderen Verbindungen (TISCHTSCHENKO, Ж. **38**, 397; *C.* **1906** II, 1309). — Kp_8: 92—94°.

β-Methoxy-buttersäure-amid, β-Methoxy-butyramid $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methoxy-buttersäure-methylester mit starkem wäßr. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 100° (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 478). — Schuppen. Kp: 69°.

β-Äthoxy-buttersäure-amid, β-Äthoxy-butyramid $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von β-Äthoxy-buttersäure-nitril (s. u.) mit rauchender Salzsäure in der Kälte (PINNER, *B.* **12**, 2057). Aus β-Äthoxy-buttersäure-äthylester mit Ammoniak (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 479). — Krystalle. F: 71° (PI.), 75° (PU., M.).

Butanol-(3)-nitril-(1), β-Oxy-buttersäure-nitril, β-Oxy-butyronitril $C_4H_7ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Cyankalium auf 1-Brom-propanol-(2) oder 1-Jod-propanol-(2) (HENRY, *C.* **1898** I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und süßlichem Geschmack. Kp_{757}: 220—221°; Kp_{22}: 123—125°. D^9: 1,0134.

β-Äthoxy-buttersäure-nitril, β-Äthoxy-butyronitril, („Allylcyanid-alkoholat") $C_6H_{11}ON = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Allylchlorid bei 4-wöchigem Stehen mit Cyankalium und Alkohol (von 40—45%), neben Propylendicyanid $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$, Brenzweinsäure und Triallylamin (PINNER, *B.* **12**, 2053; vgl. PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **65**, 480). Beim Kochen von Allyljodid mit Kaliumcyanid und Alkohol (RINNE, *B.* **6**, 389). — Kp: 173—174° (R.), 176—178° (P.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol γ-Äthoxy-butylamin (LUCHMANN, *B.* **29**, 1425). Liefert mit konz. Salzsäure in der Kälte β-Äthoxy-buttersäure-amid, in der Wärme β-Äthoxy-buttersäure (P.). Wird durch Kochen mit Kalilauge in Crotonsäure, Alkohol und Ammoniak gespalten (R.).

β-Acetoxy-buttersäure-nitril, β-Acetoxy-butyronitril $C_6H_9O_2N = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus β-Oxy-buttersäure-nitril mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (HENRY, *C.* **1898** I, 984). — Flüssig. Kp_{765}: 210°; D: 1,0253 (H., *J.* **1890**, 667).

2-Chlor-butanol-(3)-säure-(1), α-Chlor-β-oxy-buttersäure $C_4H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$.

a) α-Chlor-β-oxy-buttersäure vom Schmelzpunkt 62—63° $C_4H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Aus Crotonsäure und einer Lösung von unterchloriger Säure (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* **15**, 49; MELIKOW, *A.* **234**, 198). — *Darst.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von Crotonsäure unter Abkühlen mit nicht überschüssiger unterchloriger Säure, konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade und schüttelt sie mit Äther aus. Die in den Äther übergegangene Säure wird mit Zinkcarbonat gesättigt, die Lösung des Zinksalzes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und das auskrystallisierte Zinksalz mit Schwefelsäure und Äther behandelt (MELIKOW). — Zerfließliche Nadeln. F: 62—63° (ME.). Neutralisationswärme: PISSARSHEWSKI, Ж. **29**, 342; *C.* **1897** II, 170. — Wird von Natriumamalgam zu Buttersäure reduziert (ME.). Verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu α.β-Dichlor-buttersäure (F: 78°) (ME.). Liefert mit alkoholischer Kalilauge Methylglycidsäure $CH_3 \cdot \overbrace{CH \cdot CH}^{O} \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2572) (ME.). Gibt mit 80%iger Schwefelsäure α-Chlor-crotonsäure (F: 99,2°) (ME.). — $AgC_4H_6O_3Cl$. Prismen. Scheidet beim Erwärmen mit Wasser Chlorsilber ab (ME.). — $Ca(C_4H_6O_3Cl)_2$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (ME.). — $Zn(C_4H_6O_3Cl)_2$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (ME.).

b) α-Chlor-β-oxy-buttersäure vom Schmelzpunkt 80,5° $C_4H_7O_3Cl = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der β-Chlor-α-oxy-buttersäure (F: 85°) aus Isocrotonsäure und unterchloriger Säure. Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Zinksalze (das Salz der isomeren Säure ist viel schwerer löslich in Wasser), isoliert die Säure aus ihrem Zinksalz und reinigt sie weiter in Form ihres Kaliumsalzes, das aus 96%igem Alkohol umkrystallisiert wird (MELIKOW, PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **266**, 359, 361). — Prismen. F: 80,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Methylisoglycidsäure $CH_3\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (Syst. No. 2572). Beim Destillieren mit konz. Schwefelsäure entweicht α-Chlor-crotonsäure (F: 99°). — $NaC_4H_6O_3Cl$ Körner (aus Alkohol + etwas Äther). — $KC_4H_6O_3Cl + 1^1/_2H_2O$. Prismen (aus Alkohol von 96%). Unlöslich in absolutem Alkohol. — Silbersalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

γ-Chlor-β-oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{11}O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chlor-β-oxy-buttersäure-nitril mit alkoholischer Salzsäure (LESPIEAU, *C. r.* **127**, 966; *Bl* [3] **33**, 463). — Flüssig. Kp_{18}: 121—122° (L., *Bl.* [3] **33**, 463). — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuregemisch γ-Chlor-acetessigester (L., *C. r.* **138**, 422). Läßt sich durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd und Destillation im Vakuum in γ-Chlor-crotonsäureester überführen (L., *C. r.* **130**, 1410).

γ-Chlor-β-acetoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{13}O_4Cl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 121—123° (LESPIEAU, *Bl.* [3] **33**, 463).

4-Chlor-butanol-(3)-nitril-(1), γ-Chlor-β-oxy-buttersäure-nitril, γ-Chlor-β-oxy-butyronitril $C_4H_6ONCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. Zur Konstitution vgl.: LESPIEAU, *C. r.* **129**, 225. — *Darst.* 150 g Epichlorhydrin werden mit 70 g Blausäure auf 60° im geschlossenen Rohr erhitzt (L., *C. r.* **127**, 965; vgl. v. HÖRMANN, *B.* **12**, 23). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp: gegen 250° (Zers.); Kp_{20}: 140° (L., *Bl.* [3] **33**, 463); Kp_3: 110—111° (L. *C. r.* **127**, 965). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (v. H.). — Wird beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren verseift (v. H.). Läßt sich durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd und Destillation im Vakuum in γ-Chlor-crotonsäure-nitril überführen (L., *C. r.* **130**, 1410).

γ-Chlor-β-acetoxy-buttersäure-nitril $C_6H_8O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. Kp_9: 121—122° (LESPIEAU, *Bl.* [3] **33**, 463).

4.4.4-Trichlor-butanol-(3)-säure-(1), γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure $C_4H_5O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 25—40-stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Malonsäure mit 1 Mol.-Gew. Chloral und überschüssigem Eisessig; man destilliert den Eisessig und unangegriffenes Chloral ab, bei 124° die Destillation unterbrechend (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **12**, 557). — Täfelchen (aus Wasser). F: 118,5°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Chloroform und Äther. — Konz. Kalilauge erzeugt inaktive Äpfelsäure. — $AgC_4H_4O_3Cl_3$. Nadeln. In kaltem Wasser merklich löslich. — $Ca(C_4H_4O_3Cl_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Feine Nädelchen.

γ.γ.γ-Trichlor-β-acetoxy-buttersäure $C_6H_7O_4Cl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure mit Essigsäureanhydrid auf 130° (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **12**, 563). — Nadeln (aus Äther). F: 86—87°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform.

γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure-methylester $C_5H_7O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **12**, 562). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 61,2—61,6°.

2-Brom-butanol-(3)-säure-(1), α-Brom-β-oxy-buttersäure $C_4H_7O_3Br = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Crotonsäure und unterbromiger Säure (MELIKOW, *J. pr.* [2] **61**, 556). Reinigung in Form des Zinksalzes. — Prismen (aus Äther und Ligroin). F: 86—87°. — Gibt bei der Destillation mit Schwefelsäure α-Brom-crotonsäure.

4-Brom-butanol-(3)-nitril-(1), γ-Brom-β-oxy-buttersäure-nitril, γ-Brom-β-oxy-butyronitril $C_4H_6ONBr = CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Blausäure auf Epibromhydrin (LESPIEAU, *C. r.* **136**, 1265; *Bl.* [3] **33**, 61, 467). — Kp_{18}: 156—159°; Kp_{12}: 149—150°. — Liefert mit Phosphortribromid in Chloroform β.γ-Dibrom-buttersäure-nitril.

α-Nitro-β-oxy-buttersäure $C_4H_7O_5N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Crotonsäure in Petroläther unter Kühlung (JEGOROW, Ж. **35**, 469; *C.* **1903** II, 554). — Krystalle. Scheidet sich krystallinisch nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit aus. F: 119—121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, schwer löslich in Petroläther.

α-Nitro-β-acetoxy-buttersäure $C_6H_9O_6N = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Nitro-β-oxy-buttersäure und Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur (JEGOROW, Ж. **35**, 470; *C.* **1903** II, 554). — Krystalle. In Essigester leicht löslich.

3. ***Butanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. ihr Lacton, das Butyrolacton (Syst. No. 2459) wird erhalten: aus γ-Brom-propylalkohol durch Kochen mit Kaliumcyanid und Alkohol und Verseifen des gebildeten Nitrils mit Kalilauge (FRÜHLING, *M.* **3**, 700); aus γ-Chlor-butyrylchlorid, erhalten bei der Chlorierung von Butyrylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff, durch Verseifung (MICHAEL, *B.* **34**, 4053); aus γ-Chlor-buttersäure durch Erhitzen auf 180—200° (HENRY, *Bl.* [2] **45**, 341); aus 25 g γ-Phenoxy-buttersäure durch 8-stündiges Kochen mit 60 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 168); aus Butanalsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (PERKIN, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 17); aus Succinylchlorid, gelöst in Eisessig + Äther, durch Behandlung mit Natriumamalgam (A. SAIZEW, *A.* **171**, 261; *J. pr.* [2] **25**, 64); aus Bernsteinsäureanhydrid durch Behandlung mit 4—5%igem Natriumamalgam in ätherischer Lösung unter allmählichem Zusatz von Salzsäure (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1192); aus Bernsteinsäureanhydrid mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel (EIJKMAN, *C.* **1907** I, 1617); aus γ-Dimethylamino-buttersäure-methylester durch Erhitzen (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 619); aus γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain $\underset{O\text{———————}CO}{(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}$ (Syst. No. 366) durch Erhitzen (WI., *B.* **35**, 618); aus Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) durch Erhitzen (FITTIG, RÖDER, *A.* **227**, 23); aus Butyrolacton-α-carbonsäure durch Erhitzen (FI., RÖ., *A.* **227**, 22); aus α-[β-Oxy-äthyl]-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ beim Kochen mit konz. Barytwasser (FITTIG, CHANLAROW, *A.* **226**, 327).

Bleibt bei —17° flüssig (FITTIG, CHANLAROW). Verflüchtigt sich beim Aufbewahren im Exsiccator (SAIZEW, *J. pr.* [2] **25**, 66). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,93\times 10^{-5}$ (HENRY, *Ph. Ch.* **10**, 120). — Zerfällt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen auf dem Wasserbad großenteils, bei der Destillation vollständig in Wasser und Butyrolacton (FITTIG, CHANLAROW). Wird von Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure oxydiert (SAI., *A.* **171**, 274). — $NaC_4H_7O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Zerfließliche krystallinische Masse (SAI., *J. pr.* [2] **25**, 68). — $KC_4H_7O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Zerfließliche Warzen (aus alkoholischer Lösung) (SAI., *J. pr.* [2] **25**, 67). — $AgC_4H_7O_3$. Blättchen (HENRY, *Ph. Ch.* **10**, 111). — $Ca(C_4H_7O_3)_2$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (FRÜHLING, *M.* **3**, 703). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$ (bei 110° getrocknet). Krystallinisch. Unlöslich in Alkohol (SAI., *A.* **171**, 273; *J. pr.* [2] **25**, 68). — $Zn(C_4H_7O_3)_2$ (bei 100°). Undeutlich krystallinische Masse (SAI., *J. pr.* [2] **25**, 69).

γ-Äthoxy-buttersäure $C_6H_{12}O_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Dibutolacton $\begin{matrix} CH_2\text{——}CH_2 & CO\cdot O\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot O\cdot C\text{==}C\text{——} & CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2740) beim Kochen von Butyrolacton mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (FITTIG, STRÖM, *A.* **267**, 200). Durch Erwärmung von Äthyl-[γ-brom-propyl]-äther mit Cyankalium auf dem Wasserbade und darauf folgende Verseifung mit Kalilauge (NOYES, *Am.* **19**, 775). — Bei —18° noch flüssig (F., ST.). Kp: 231° (F., ST.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., ST.). Mischbar mit Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (F., ST.). — Das Kaliumsalz gibt bei der Elektrolyse Hexamethylenglykoldiäthyläther (N.). — $AgC_6H_{11}O_3$. Niederschlag. In siedendem Alkohol leicht löslich (F., ST.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., ST.).

γ-Isoamyloxy-buttersäure $C_9H_{18}O_3$ = $C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Isoamyloxy-butyronitril mit konz. Salzsäure (HAMONET, *Bl.* [3] **33**, 534). — Flüssig. Kp_{16}: 148°. D^{12}: 0,957. — Zerfällt bei der Elektrolyse des Natriumsalzes in Isoamylalkohol und γ-Oxy-buttersäure.

γ-Oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Behandlung von salzsaurem γ-Amino-buttersäure-äthylester mit Natriumnitrit (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1277). — Angenehm riechende Flüssigkeit.

Butyrolacton $C_4H_6O_2$ = $\underset{CH_2\text{———}O}{CH_2\cdot CH_2\cdot CO}$ s. Syst. No. 2459.

Butanol-(4)-nitril-(1), γ-Oxy-buttersäure-nitril, γ-Oxy-butyronitril, γ-Cyanpropylalkohol C_4H_7ON = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus γ-Jod-propylalkohol mit Cyankalium (HENRY, *C.* **1898** I, 984). Aus γ-Acetoxy-butyronitril mit pulverisiertem Ätzkali (H., *C.* **1898** I, 984). — Dickliche Flüssigkeit von scharfem, beißendem Geschmack und schwachem Geruch. Kp_{765}: 238—240°; Kp_{68}: 150—151°; Kp_{30}: 140°; D^8: 1,0290 (H., *C.* **1898** I, 984). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (H., *C.* **1898** I, 984). — Verkohlt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd vollständig (H., *C.* **1898** II, 662).

γ-Methoxy-buttersäure-nitril, γ-Methoxy-butyronitril $C_5H_9ON = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Methyl-[γ-chlor-propyl]-äther durch 2—3-stündiges Schütteln mit Kaliumcyanid und wenig Methylalkohol bei 100—120° (SCHLINCK, *B.* **32**, 948). — Wasserhelles Öl von durchdringendem unangenehmem Geruch. Kp: 172—175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

γ-Äthoxy-buttersäure-nitril, γ-Äthoxy-butyronitril $C_6H_{11}ON = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. Flüssig. Kp: 185° (HENRY, *C.* **1898** I, 984).

γ-Isoamyloxy-buttersäure-nitril, γ-Isoamyloxy-butyronitril $C_9H_{17}ON = C_5H_{11}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. Flüssig. Kp_{12}: 108—110° (HAMONET, *C. r.* **136**, 96).

γ-Acetoxy-buttersäure-nitril, γ-Acetoxy-butyronitril $C_6H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus γ-Chlor-butyronitril (HENRY, *C.* **1898** I, 984) oder aus γ-Jod-butyronitril (H., *J.* **1890**, 667) mit Kaliumacetat. — Kp: 237° (H., *C.* **1898** I, 984). D: 1,0578 (H., *J.* **1890**, 667).

β-Chlor-γ-äthoxy-buttersäure $C_6H_{11}O_3Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die 100° warme wäßr. Lösung des β-Chlor-γ-äthoxy-butyramids (s. u.) (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 437; *Bl.* [3] **33**, 468). — F: +2°. Kp_{14}: 144—145°.

β-Chlor-γ-äthoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{15}O_3Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat γ-Äthoxy-crotonsäure $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 724).

β-Chlor-γ-äthoxy-buttersäure-amid, β-Chlor-γ-äthoxy-butyramid $C_6H_{12}O_2NCl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Auflösen von β-Chlor-γ-äthoxy-butyronitril (s. u.) in rauchender Salzsäure (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 437; *Bl.* [3] **33**, 468). — Krystalle (aus Äther). F: 64°.

β-Chlor-γ-äthoxy-buttersäure-nitril, β-Chlor-γ-äthoxy-butyronitril $C_6H_{10}ONCl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus β-Oxy-γ-äthoxy-butyronitril mit Phosphorpentachlorid (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 437; *Bl.* [3] **33**, 468). — Kp_{19}: 105°. — Verliert leicht Chlorwasserstoff (L., *C. r.* **140**, 437). Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat γ-Äthoxy-crotonsäure-nitril $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CN$ (L., *C. r.* **140**, 724).

Dipropylsulfid-γ.γ'-dicarbonsäure, γ.γ'-Thio-dibuttersäure $C_8H_{14}O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des γ.γ'-Thio-dibuttersäure-dinitrils $S(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN)_2$ (s. u.) mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* **23**, 2493). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 99°.

Dipropylsulfon-γ.γ'-dicarbonsäure, γ.γ'-Sulfon-dibuttersäure $C_8H_{14}O_6S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von γ.γ'-thio-dibuttersaurem Natrium mit einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung (BLANK, *B.* **25**, 3041). — Blätter (aus verdünnter Salzsäure). — $Ag_2C_8H_{12}O_6S$. Gallerte. Wird beim Kochen krystallinisch.

Dipropyldisulfid-γ.γ'-dicarbonsäure, γ.γ'-Dithio-dibuttersäure $C_8H_{14}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von γ.γ'-Dithio-dibuttersäure-diamid (s. u.) mit konz. Salzsäure (GABRIEL, *B.* **23**, 2491). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 108—109°.

Dipropylsulfid-γ.γ'-dicarbonsäure-diamid, γ.γ'-Thio-dibuttersäure-diamid $C_8H_{16}O_2N_2S = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Tl. γ.γ'-Thio-dibuttersäure-dinitril (s. u.) in 4 Tle. eisgekühlte konz. Schwefelsäure BLANK, *B.* **25**, 3040). — Nädelchen (aus absolutem Alkohol). F: 152°.

Dipropyldisulfid-γ.γ'-dicarbonsäure-diamid, γ.γ'-Dithio-dibuttersäure-diamid $C_8H_{16}O_2N_2S_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man trägt 5 g γ-Rhodan-buttersäure-nitril (s. u.) allmählich unter Kühlung in 20 ccm konz. Schwefelsäure ein; nach 12-stündigem Stehen gießt man in Wasser, übersättigt die Lösung schwach mit Ammoniak und dampft sie bis zur Krystallisation ein (GABRIEL, *B.* **23**, 2490). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 166—167°.

γ-Rhodan-buttersäure-nitril, γ-Rhodan-butyronitril $C_5H_6N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei 2-stündigem Kochen einer mit 40 g γ-Chlor-buttersäure-nitril versetzten Lösung von 40 g Rhodankalium in 240 ccm Alkohol (von 96%) (GABRIEL, *B.* **23**, 2490). — Öl. Siedet an der Luft nicht unzersetzt. Kp_{30-40}: ca. 195°; $Kp_{110-120}$: ca. 220°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure γ.γ'-Dithio-dibuttersäure-diamid (s. o.).

γ.γ'-Dicyan-dipropylsulfid, γ.γ'-Thio-dibuttersäure-dinitril $C_8H_{12}N_2S = NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man kocht eine Lösung von 5 g γ-Chlor-buttersäure-

nitril mit einem Gemisch aus 7 ccm alkoholischer 3,8-n-Kalilauge und 7 ccm alkoholischer 3,8-n-Kaliumhydrosulfidlösung $^3/_4$ Stunden am Kühler (GABRIEL, *B.* **23**, 2493). — Dickes Öl. Siedet oberhalb 300°.

4. *Derivat einer Butanolsäure, deren Hydroxyl-Stellung ungewiß ist.*

2-Brom-butanol-(3)-säure-(1), α-**Brom-β-oxy-buttersäure** $C_4H_7O_3Br = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ oder **3-Brom-butanol-(2)-säure-(1),** β-**Brom-α-oxy-buttersäure** $C_4H_7O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder Gemisch beider. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibrom-buttersäure (F: 87°) mit Wasser oder Sodalösung (C. KOLBE, *J. pr.* [2] **25**, 389; E. ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* **15**, 49). — Sirup. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht α.β-Dioxy-buttersäure. — $Ca(C_4H_6O_3Br)_2$. Nadeln.

5. *2-Methyl-propanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-propan-β-carbonsäure, α-Oxy-isobuttersäure* (Acetonsäure, „Dimethyloxalsäure") $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2H$.

B. Aus 2-Methyl-butan mit rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten (PONI, *C.* **1902 II**, 16). Bei der Oxydation von Trimethyläthylenglykol mit Salpetersäure (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 460; *A.* **107**, 198). Aus α-Brom-isobutyraldehyd beim Kochen mit Chromsäuregemisch (FRANKE, *M.* **21**, 213). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (R. MEYER, *A.* **219**, 240). Beim Erhitzen von α-Chlor-isobuttersäure mit Wasser auf 180° (OSTROPJATOW, Ж. **28**, 51). Neben Methacrylsäure aus α-Brom-isobuttersäure bei längerem Kochen mit Wasser (FITTIG, THOMSEN, *A.* **200**, 86; LOSSEN, GERLACH, *A.* **342**, 158) oder beim Erhitzen mit Barytwasser (MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 230; vgl. FITTIG, ENGELHORN, *A.* **200**, 68) oder mit Sodalösung (FI., EN., *A.* **200**, 69). Beim Versetzen von salzsaurer α-Amino-isobuttersäure mit Natriumnitritlösung (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1973). Aus Oxalsäuredimethylester durch Behandlung mit amalgamiertem Zink und Methyljodid, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Kochen mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **133**, 90; *A.* **135**, 25). Man trägt 1 Mol.-Gew. Oxalsäureäthylesterchlorid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot COCl$ in 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid ein, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verseift (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1201; *Bl.* [3] **29**, 951). Man läßt Aceton mit Blausäure und Salzsäure längere Zeit stehen und kocht dann (STAEDELER, *A.* **111**, 320). Aus 1.1.1-Trichlor-2-methyl-propanol-(2) (Acetonchloroform) beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (WILLGERODT, *B.* **15**, 2307) oder beim Kochen mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (WI., SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 519) oder bei Behandlung mit Natriumamalgam in wäßr. Äther (WI., DÜRR, *J. pr.* [2] **39**, 286). Bei 4—5-stündigem Erhitzen eines Gemisches von Aceton, Chloroform und Natriumhydroxyd (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15 I**, 586; *G.* **36 II**, 337). Bei der Oxydation von Mesityloxyd mit Permanganatlösung (PINNER, *B.* **15**, 591). — *Darst.* Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wird nach dreiwöchigem Stehen drei Tage lang am Kühler gekocht. Man verdampft das freie Aceton im Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus. Der ätherische Auszug wird abdestilliert und die Säure an Zinkoxyd gebunden. Das ausgeschiedene schwerlösliche Zinksalz wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt (MARKOWNIKOW, *A.* **146**, 339; CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 296).

Hygroskopische Prismen (MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 232). Sublimiert schon bei 50° (MA., *A.* **146**, 341; **153**, 232). Die frisch sublimierte Säure schmilzt bei 79° (MA.). F: 78—79° (R. MEYER, *A.* **219**, 241), 75,7° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **133**, 83), 70—71° (PONI, *C.* **1902 II**, 16). Kp: 212° (FR., DU., *A.* **133**, 83); $Kp_{1,5}$: 84° (KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2588). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (MA., *A.* **146**, 342). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (MA.), heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol (PONI). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 472,014 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 212). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,06 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 195). Leitfähigkeit des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 101. — Liefert beim Erhitzen 48% Aceton, 13% Methacrylsäure und 30% Tetramethylglykolid $(CH_3)_2\overline{C \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$ (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 114); Geschwindigkeit und Grenze der Glykolidbildung: MENSCHUTKIN, *B.* **15**, 163. Zerfällt beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Kohlenoxyd, Acetaldehyd, Aceton, Essigsäure u. a. (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 111). Gibt beim Oxydieren mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Aceton und Kohlendioxyd (MA., *A.* **153**, 235). Auch beim Schmelzen mit Ätzkali wird Aceton gebildet (STÄDELER, *A.* **111**, 321; vgl. MA., *A.* **153**, 235). Geschwindigkeit und Grenze der Esterifizierung mit Isobutylalkohol und mit Essigsäure: MENSCHUTKIN, *B.* **15**, 162. Bindung von Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkhydrat: SIEGFRIED, HOWWJANZ, *H.* **59**, 394. α-Oxy-isobuttersäure wird bei der Einw. von Phosgen und Pyridin

in Tetramethylglykolid verwandelt (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3643). — Gibt (wie andere Oxysäuren) mit Eisenchloridlösung eine intensiv gelbe Färbung (BERG, *Bl.* [3] **11**, 883). — Giftwirkung: KARCZAG, *Z. B.* **53**, 93.

$AgC_4H_7O_3$. Schuppen oder Prismen. Löslich in 14 Tln. kaltem Wasser, leicht in heißem (MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 233). — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 120°) (WURTZ, *A.* **107**, 197). Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser (WURTZ). Alkohol fällt die konz. wäßr. Lösung (MA., *A.* **153**, 233). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (PONI, *C.* **1902** II, 16; vgl. WURTZ). — $Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische sechsseitige Blättchen. Löslich in 160 Tln. Wasser bei 15°, fast unlöslich in absolutem Alkohol (WURTZ).

α-Äthoxy-isobuttersäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure und alkoholischer Kalilauge (HELL, WALDBAUER, *B.* **10**, 449). — Kp_{741}: 180°. D_0^0: 1,0211; D_{18}^{18}: 1,0101. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. — $AgC_6H_{11}O_3$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Prismen. Löslich in Alkohol und Wasser. — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $Pb(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Isobutyloxy-isobuttersäure $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2C[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Säuren bei der Einw. von Jodoform auf Natriumisobutylat (GORBOW, KESSLER, Ж. **19**, 436; *B.* **20** Ref., 777). — Flüssig. Kp_{34}: 141—144°. — Wird beim Erhitzen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure in Isobutyljodid und Isobuttersäure zerlegt.

α-[Trichlor-tert.-butyl-oxy]-isobuttersäure $C_8H_{13}O_3Cl_3 = (CH_3)_2C[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3]\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei 3-tägigem Kochen von Bis-[trichlor-tert.-butyl]-äther mit alkoholischer Kalilauge; man destilliert im Dampfstrom und erhitzt den übergegangenen Ester mit wäßr. Kalilauge im Rohr (WILLGERODT, S. SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 525). — Öl. — $KC_8H_{12}O_3Cl_3$.

α-{[α-Oxy-isopropyl]-oxy}-isobuttersäure, Aceton-oxyisobuttersäure $C_7H_{14}O_4 = (CH_3)_2C[O\cdot C(CH_3)_2\cdot OH]\cdot CO_2H$. *B.* Wurde einmal als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Acetonchloroform aus Aceton, Chloroform und Alkali (WILLGERODT, *B.* **15**, 2312; **20**, 2448). — Monoklin prismatische (STUHLMANN, *B.* **20**, 2448; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 254) Krystalle mit $1H_2O$. F: 105° (W., *B.* **15**, 2311). — $Ba(C_7H_{13}O_4)_2$ (W., *B.* **15**, 2311).

Isopropyliden-bis-[α-oxy-isobuttersäure] $C_{11}H_{20}O_6 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Acetonchloroform und anderen Körpern beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Chloroform mit Kaliumhydroxyd (WILLGERODT, *B.* **15**, 2309). Durch Vermischen von Acetonchloroform mit Aceton und gepulvertem Kali (WILLGERODT, DÜRR, *B.* **20**, 2445). — *Darst.* Man vermischt 1 Mol.-Gew. Aceton mit 1 Mol.-Gew. Chloroform, gibt das gleiche Volum Alkohol hinzu, kühlt auf 0° ab und fügt die eiskalte alkoholische Lösung von 6 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd hinzu. Man kühlt anfangs ab, erwärmt dann auf 60—70° und übersättigt mit Salzsäure, sobald die Entwicklung von Kohlenoxyd aufhört. Man filtriert, wäscht mit Alkohol nach, verdünnt das Filtrat mit Wasser und schüttelt es mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Bleioxyd neutralisiert (ENGEL, *Bl.* [2] **47**, 499). — Flüssig. Kp: 197° (W., *B.* **20**, 2446). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200° α-Oxy-isobuttersäure (W., *B.* **15**, 2310). — $CaC_{11}H_{18}O_6 + 1^1/_2H_2O$. Säulen (W., DÜRR, *B.* **20**, 2447). — $BaC_{11}H_{18}O_6 + ^1/_2H_2O$. Nädelchen (W., DÜRR, *B.* **20**, 2447). — $ZnC_{11}H_{18}O_6 + H_2O$. Schuppen (aus Wasser) (W., DÜRR, *B.* **20**, 2447). — $ZnC_{11}H_{18}O_6 + 2H_2O$. Nadeln. F: 100°. Verliert bei 140° das Krystallwasser (E.). — $PbC_{11}H_{18}O_6$ (bei 150°). Glasige Masse (W., DÜRR, *B.* **20**, 2447). — $PbC_{11}H_{18}O_6 + 2H_2O$. Prismen. F: 100° (E.).

d-Glykose-derivat der α-Oxy-isobuttersäure, Phaseolunatinsäure $C_{10}H_{18}O_8 = (CH_3)_2C(O\cdot C_6H_{11}O_5)\cdot CO_2H$ s. bei Phaseolunatin, Syst. No. 4776.

α-{[α-Carboxy-äthyl]-oxy}-isobuttersäure, Äthyl-isopropyl-äther-α.α'-dicarbonsäure $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters in Äther; man verseift ihn zur Säure (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **146**, 27). — Sirup. — Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid in das Anhydrid über. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Zinksalz. Amorph. Ziemlich löslich in Wasser, bedeutend schwerer in Alkohol.

Diisopropyläther-α.α'-dicarbonsäure, „Dibutylactinsäure" $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Methacrylsäure (?) und viel α-Oxy-isobuttersäure beim Behandeln von α-Chlor-isobuttersäure-äthylester mit alkoholischer Alkalilauge (BALBIANO, *G.* **8**, 375; *B.* **11**, 1693). — Amorph, leimartig. In Wasser leicht löslich, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — Nascierender Wasserstoff, warme konz. Salpetersäure und

kochende Kalilauge sind ohne Wirkung (Balbiano, Testa, *G.* **10**, 375). — $Na_2C_8H_{12}O_5$. Glasig, zerfließlich (B.). — $PbC_8H_{12}O_5$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag (B.).

Nitrat der α-Oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_5N = (CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-oxy-isobuttersaurem Zink und Salpeterschwefelsäure (Duval, *Bl.* [3] **31**, 246). — Krystalle. F: 78°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Hydroxylamin-O-α-isobuttersäure $C_4H_9O_3N = (CH_3)_2C(O\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen der Säure $C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 932) mit verdünnter Salzsäure auf 100° (Werner, Bial, *B.* **28**, 1378). — Krystalle (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

α-Oxy-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz mit Äthyljodid bei 120—130° (Fittig, Paul, *A.* **188**, 54). Aus α-Oxy-isobuttersäure durch Erwärmen mit 3%iger absolut-alkoholischer Salzsäure (Schryver, *Soc.* **73**, 69). — Kp: 150° (korr.) (Fi., P.). — Wird von Wasser leicht in Alkohol und die Säure zerlegt (Fi., P.). Geht beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in Methacrylsäureester über (Frankland, Duppa, *A.* **136**, 12; Fi., P.).

α-Äthoxy-isobuttersäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit Natriumäthylat in absolutem Alkohol (Bischoff, *B.* **32**, 1758). — Kp: 155° (Waldbaur; vgl. Schreiner, *B.* **12**, 179), ca. 165—170° (B.). — Geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Alkohol in polymeren Methacrylsäureester über (B.).

α-[Trichlor-tert.-butyl-oxy]-isobuttersäure-äthylester $C_{10}H_{17}O_3Cl_3 = (CH_3)_2C[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen von Bis-[trichlor-tert.-butyl]-äther mit alkoholischer Kalilauge (Willgerodt, S. Schiff, *J. pr.* [2] **41**, 525). — Schweres Öl. Kp: 166°.

α-[Äthoxalyl-oxy]-isobuttersäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von Methylmagnesiumjodid in Äthoxalylchlorid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot COCl$ (Grignard, *C. r.* **136**, 1201; *Bl.* [3] **29**, 951). — Flüssig. Kp_{750}: 246—248°; Kp_{13}: 128—129°. — Wird bereits durch siedende verdünnte Sodalösung oder durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 125° verseift.

α-{[α-Carbäthoxy-äthyl]-oxy}-isobuttersäure-äthylester, Äthyl-isopropyl-äther-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters in Äther (Jungfleisch, Godchot, *C. r.* **146**, 27). — Flüssig. Kp_{25}: 130—135°. D^{16}: 1,0507. Unlöslich in Wasser.

α-Oxy-isobuttersäure-ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385), **α-Oxy-isobuttersäure-d-amyl-ester** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Molekulares Drehungsvermögen: Walden, *Ж.* **30**, 767; *C.* **1899 I**, 327.

α-Oxy-isobuttersäure-isoamylester $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methylmagnesiumjodid und Brenztraubensäureisoamylester (Grignard, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 553). — Flüssig. Kp_{753}: 195—198°. $D^{17,8}$: 0,9405. $n_D^{17,8}$: 1,42330.

Methylen-α-oxy-isobuttersäure $C_5H_8O_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———}CO\\ |\qquad\qquad | \\ O-CH_2-O\end{matrix}$ s. Syst. No. 2738.

2-Methyl-propanol-(2)-amid-(1), α-Oxy-isobuttersäure-amid, α-Oxy-isobutyramid $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Oxy-isobutyriminoäthyläther $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ und Wasser (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 37). Neben anderen Produkten bei längerem Belichten eines Gemisches von Aceton und 3,3%iger wäßr. Blausäure (Ciamician, Silber, *B.* **38**, 1672; *R. A. L.* [5] **15 II**, 530; *G.* **37 I**, 297). — Blättchen (aus Aceton) (P.). F: 98° (P.), 96° (C., S.). Kp: 260° (P.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol usw. (P.).

α-Oxy-isobuttersäure-isoamid (?), α-Oxy-isobutyriminohydrin (?) $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot OH$ (?). Zur Molekulargröße in freiem Zustande vgl. Hantzsch, Voegelen, *B.* **34**, 3142. — *B.* Durch Zersetzen des freien α-Oxy-isobutyriminoäthyläthers mit Wasser (Eschweiler, D. R. P. 97558; *C.* **1898 II**, 527). — Krystalle. F: 173°. Löslich in 15 Tln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

α-{[α-Carbaminyl-äthyl]-oxy}-isobuttersäure-amid, Äthyl-isopropyl-äther-α.α'-dicarbonsäure-diamid $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Diäthylester (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (Jungfleisch, Godchot, *C. r.* **146**, 28). — Blättchen. Schmilzt bei 150° nach vorherigem Erweichen.

N.N'-Bis-[α-oxy-isobutyryl]-harnstoff $C_9H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäureester und Harnstoff in siedender Natriumäthylatlösung (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 294). Aus α-Oxy-isobutyryl-cyanamid beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (C., H.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; fast unlöslich in Petroläther. — $Ag_2C_9H_{14}O_5N_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). — $ZnC_9H_{14}O_5N_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

α-Oxy-isobutyryl-cyanamid $C_5H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäureester und Thioharnstoff oder Guanidin-rhodanid beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 302). — Nadeln (aus Wasser). F: 248—250°. Sublimiert unzersetzt. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Petroläther. — Geht beim Kochen mit mäßig konz. Säuren oder Alkalien in N.N'-Bis-[α-oxy-isobutyryl]-harnstoff (s. o.) über.

α-Oxy-isobutyriminoäthyläther $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man ein Gemisch von α-Oxy-isobuttersäure-nitril und 1 Mol.-Gew. Alkohol mit Chlorwasserstoff sättigt und die Lösung dann längere Zeit über konz. Schwefelsäure und Natron stehen läßt (PINNER, *B.* **17**, 2009). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle. Liefert mit Ammoniak α-Oxy-isobutyramidin.

2-Methyl-propanol-(2)-nitril-(1), α-Oxy-isobuttersäure-nitril, α-Oxy-isobutyronitril, Acetoncyanhydrin $C_4H_7ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Aceton und wasserfreier Blausäure (URECH, *A.* **164**, 255), zweckmäßig in Gegenwart von etwas Kaliumcarbonat (ULTÉE, *B.* **39**, 1857; *R.* **28**, 7), Kaliumhydroxyd oder Kaliumcyanid in konz. Lösung (UL., *R.* **28**, 7). Man schüttelt 1 Mol.-Gew. Aceton mit 1 Mol.-Gew. konz. Natriumdisulfitlösung und gibt nach dem Erkalten eine gesättigte wäßr. äquimolekulare Kaliumcyanidlösung hinzu (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1225; BU., D. R. P. 141509; *C.* **1903** I, 1244). — Farb- und geruchlose Flüssigkeit. F: —19°; Kp_{23}: 82°; D^{19}: 0,932; leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther; n_D^{19}: 1,40002 (UL., *R.* **28**, 11; *B.* **39**, 1858). — Wird durch Spuren von Alkalien bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand in Aceton und Blausäure dissoziiert (UL., *R.* **28**, 9; *B.* **39**, 1857). Zerfällt beim Verdunsten seiner Lösungen in Blausäure und Diacetoncyanhydrin $(CH_3)_2C(OH)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1971). Gibt unter der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{12}H_{19}O_5N$ (s. u.) und eine Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2$ (s. u.) (UL., *R.* **28**, 349). Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid α-Chlor-isobuttersäure-nitril und α-Methyl-acrylsäure-nitril (HENRY, *C.* **1898** II, 661), mit Phosphorpentoxyd α-Methyl-acrylsäure-nitril (H., *C.* **1898** II, 662). Verbindet sich mit (1 Mol.-Gew.) alkoholischem Ammoniak beim Erwärmen auf 50—60° zu α-Amino-isobuttersäure-nitril, das mit Salzsäure zu α-Amino-isobuttersäure verseift wird (T., F., *B.* **14**, 1971). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von α-Oxy-isobuttersäure-nitril und Alkohol entsteht salzsaurer α-Oxy-isobutyriminoäthyläther (s. o.) (PINNER, *B.* **17**, 2009). α-Oxy-isobuttersäure-nitril gibt mit Natriumcyanessigester in Alkohol β.β-Dimethyl-α.β-dicyan-propionsäure-äthylester (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1465). Liefert mit Anilin in Äther α-Anilino-isobuttersäure-nitril (BU., G., *B.* **39**, 990).

Verbindung $C_{12}H_{19}O_5N = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO \\ CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO \end{matrix} \!>\! NH$ (?). *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäure-nitril durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (ULTÉE, *R.* **28**, 350). — Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 193°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, ziemlich in Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther, Wasser. Löslich in Alkalien, durch Säuren aus dieser Lösung wieder fällbar. — Zersetzt sich beim Kochen mit starker Alkalilauge unter Entwicklung von Ammoniak. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure α-Oxy-isobuttersäure.

Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot C(:NH)\cdot O \\ O\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ oder $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäure-nitril durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (ULTÉE, *R.* **28**, 350). — Schmilzt noch nicht bei 280°. Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak. — $C_8H_{14}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 231° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Schwer löslich in überschüssiger Salzsäure.

α-{[α-Oxy-isopropyl]-oxy}-isobuttersäure-nitril, Diacetoncyanhydrin $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2C[O\cdot C(CH_3)_2\cdot OH]\cdot CN$. *B.* Man übergießt 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid mit Aceton und läßt sehr langsam 1 Mol.-Gew. rauchende Salzsäure zutropfen (URECH, *A.* **164**, 259). Aus Aceton und α-Oxy-isobuttersäure-nitril bei Gegenwart von Salzsäure (ULTÉE, *R.* **28**, 258). — Nadeln (aus Benzol) (UL.); Prismen (aus Wasser, Alkohol und Äther) (UR.). F: 162° bis 163° (UL.). Sublimierbar, mit Wasserdampf flüchtig (UR.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (UR.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Salmiak, Aceton und

α-Oxy-isobuttersäure (UR.). — $C_7H_{12}O_2N + CaCl_2 + 5H_2O$. *B.* Aus rohem Diacetoncyanhydrin in Äther mit geschmolzenem Calciumchlorid (UR., *A.* 164, 262). Krystalle (aus Alkohol). Verliert bei 100° 4 Mol.-Gew. Wasser.

α-{[α-Oxy-sek.-butyl]-oxy}-isobuttersäure-nitril $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2C[O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH]\cdot CN$. *B.* Aus Methyläthylketon und α-Oxy-isobuttersäure-nitril bei Gegenwart von Salzsäure (ULTÉE, *R.* 28, 259). — Nadeln (aus Benzol). F: 116—117°.

d-Glykose-derivat des α-Oxy-isobuttersäure-nitrils, Phaseolunatin $C_{10}H_{17}O_6N = (CH_3)_2C(O\cdot C_6H_{11}O_5)\cdot CN$ s. Syst. No. 4776.

α-Acetoxy-isobuttersäure-nitril $C_6H_9O_2N = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäure-nitril und Acetylchlorid (HENRY, *C.* 1898 II, 661). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 180—182°. D^{19}: 0,997.

2-Methyl-propanol-(2)-amidin-(1), α-Oxy-isobutyramidin $C_4H_{10}ON_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf salzsauren α-Oxy-isobutyriminoäthyläther (PINNER, *B.* 17, 2009). — $C_4H_{10}ON_2 + HCl$. Platten. Sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

2-Methyl-propanol-(2)-amidoxim-(1), α-Oxy-isobutyramidoxim $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäure-nitril, Ammoniumhypochlorit und Ammoniak oder Natriumcarbonat (H. SCHIFF, *A.* 321, 370). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther). F: 51—52°. Bei 55—60° sublimierend. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform. — Zersetzt sich bei Luftzutritt allmählich bei mittlerer Temperatur.

3-Chlor-2-methyl-propanol-(2)-säure-(1), β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_3Cl = (CH_3)(CH_2Cl)C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-nitril (s. u.) mit Salzsäure (FOURNEAU, *C.* 1908 II, 400; *Bl.* [4] 5, 229; vgl. BISCHOFF, *B.* 5, 866). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Methacrylsäure mit unterchloriger Säure, bis Gelbfärbung eintritt (MELIKOW, *A.* 234, 210). Aus Methylglycidsäure $CH_3\cdot \overset{\frown O \frown}{C(CO_2H)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2572) und bei 0° gesättigter Salzsäure (M., *A.* 234, 215). — Prismen (aus Äther) (M.). F: 106—107°; Kp: 230—235° (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). — Liefert mit alkoholischem Kali Methylglycidsäure (M.). Das Natriumsalz gibt bei der Destillation mit Wasser Aceton (M., PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 21, 396; *B.* 22 Ref., 759). — $Ca(C_4H_6O_3Cl)_2$. Prismen. Wird bei 80—90° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser (M.). — $Zn(C_4H_6O_3Cl)_2$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (M.).

β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{11}O_3Cl = (CH_3)(CH_2Cl)C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizierung der Säure (FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 230). — Flüssig. Kp_{765}: 197°; Kp_{30}: 106°.

β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-propylester $C_7H_{13}O_3Cl = (CH_3)(CH_2Cl)C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{765}: 217°; Kp_{16}: 106—107° (FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 230).

β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-isoamylester $C_9H_{17}O_3Cl = (CH_3)(CH_2Cl)C(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Kp_{765}: 241—242°; Kp_{12}: 115—116° (FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 230).

3-Chlor-2-methyl-propanol-(2)-nitril-(1), β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-nitril, β-Chlor-α-oxy-isobutyronitril, Chloraceton-cyanhydrin $C_4H_6ONCl = (CH_3)(CH_2Cl)C(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Chloraceton durch Digestion mit alkoholischem Cyanwasserstoff (BISCHOFF, *B.* 5, 865; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 198306; *C.* 1908 I, 1956; F., *C.* 1908 II, 400; *Bl.* [4] 5, 229). — Flüssig. Kp_{16}: 103—104° (teilweise Zers.) (F., *Bl.* [4] 5, 229); Kp_{22}: 110°; D^{15}: 1,2027 (ULTÉE, *B.* 39, 1858). Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther (F., *Bl.* [4] 5, 229). n_D^{11}: 1,45362 (U., *B.* 39, 1858). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Chloraceton und Blausäure (B.). Dissoziiert auch beim Liegen an der Luft sehr leicht in Blausäure und Chloraceton (F., *Bl.* [4] 5, 230); Dissoziation bei 0° und bei 25°: ULTÉE, *R.* 28, 17. Wird durch starke Salzsäure in β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure übergeführt (B.).

3.3-Dichlor-2-methyl-propanol-(2)-säure-(1), $\beta.\beta$-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure, asymm. Dichlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_6O_3Cl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Digerieren ihres Nitrils (S. 318) mit mäßig starker Salzsäure im Wasserbade (BISCHOFF, *B.* 8, 1334). — Prismen (aus Alkohol-Äther). F: 82—83°. Nicht destillierbar. Löslich in Äther und Alkohol. — $AgC_4H_5O_3Cl_2$. Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen der Lösung entsteht sofort Silberchlorid.

$\beta.\beta$-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{10}O_3Cl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BISCHOFF, *B.* 8, 1336). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 208—215°.

3.3-Dichlor-2-methyl-propanol-(2)-nitril-(1), β.β-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure-nitril, asymm. Dichlor-α-oxy-isobutyronitril, asymm. Dichlor-aceton-cyanhydrin $C_4H_5ONCl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C(OH)\cdot CN$. *B.* Durch längeres Digerieren von asymm. Dichlor-aceton mit starker Blausäure auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **8**, 1333). — Flüssig. — Zerfällt beim Sieden völlig in asymm. Dichlor-aceton und Blausäure. Auch Alkalien spalten Blausäure ab. Salzsäure verseift zu β.β-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure.

Isotetrachlordiacetoncyanhydrin $C_7H_9O_2NCl_4 = (CH_3)(CHCl_2)C[O\cdot C(CH_3)(CHCl_2)\cdot OH]\cdot CN$. *B.* Aus asymm. Dichlor-aceton und wäßr. Kaliumcyanidlösung (GLUTZ, FISCHER, *J. pr.* [2] **4**, 53). — Krystalle (aus Wasser).

3.2¹-Dichlor-2-methyl-propanol-(2)-säure-(1), β.β'-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure, symm. Dichlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_6O_3Cl_2 = (CH_2Cl)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril der Säure entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf 30° eines Gemisches von 50 g symm. Dichlor-aceton mit 20 g Blausäure (in konz. wäßr. Lösung) und 5—10 ccm Alkohol, das man vorher 12 Stunden in der Kälte hat stehen lassen. Die Flüssigkeit wird zuletzt mit 2 Volum Salzsäure vermischt, das Gemenge mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann 12 Stunden im Wasserbade erhitzt, hierauf im Vakuum destilliert und dem Rückstande durch Äther die Dichloroxy-isobuttersäure entzogen (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **36**, 20). — Zerfließliche Tafeln. F: 91° bis 92°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid und nachfolgender Verseifung Citronensäure.

β.β'-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{10}O_3Cl_2 = (CH_2Cl)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Dichlorhydrin mit Chlorameisensäureäthylester und 1%-igem Natriumamalgam (neben anderen Produkten) (KELLY, *B.* **11**, 2222). — Flüssig. Kp: 225—230°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Schwerer als Wasser. — Wird beim Erhitzen mit konz. Kalilauge langsam unter Bildung von Glycerin zersetzt.

Tetrachlordiacetoncyanhydrin $C_7H_9O_2NCl_4 = (CH_2Cl)_2C[O\cdot C(CH_2Cl)_2\cdot OH]\cdot CN$. *B.* Beim Hinzufügen einer ätherischen Lösung von symm. Dichlor-aceton zu festem zerriebenem Cyankalium (GLUTZ, FISCHER, *J. pr.* [2] **4**, 55). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.3.2¹.2¹-Tetrachlor-2-methyl-propanol-(2)-säure-(1), β.β.β'.β'-Tetrachlor-α-oxy-isobuttersäure, symm. Tetrachlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_4O_3Cl_4 = (CHCl_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4—5-tägigem Erhitzen von 1 Tl. des Amids (s. u.) mit 6—8 Tln. Salzsäure (D: 1,16) auf 110—120° im Druckrohr (LEVY, CURCHOD, *A.* **254**, 112). — Monoklin prismatische (FOCK, *Z. Kr.* **19**, 223; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 2 2) Krystalle (aus Ligroin). F: 69—71°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin und CS_2. — $KC_4H_3O_3Cl_4$. Prismen. Sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3.3.2¹.2¹-Tetrachlor-2-methyl-propanol-(2)-amid-(1), β.β.β'.β'-Tetrachlor-α-oxy-isobuttersäure-amid $C_4H_5O_2NCl_4 = (CHCl_2)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufkochen der gesättigten Lösung des Nitrils (s. u.) in Eisessig mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure (LEVY, CURCHOD, *A.* **254**, 110). — Monoklin prismatische (FOCK, *Z. Kr.* **19**, 224; vgl *Groth, Ch. Kr.* **3**, 256) Krystalle. F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, wenig in Chloroform, nicht in Ligroin. — Wird von Salzsäure bei 110—120° verseift. Soda liefert schon in der Kälte Trichlormethylglycidsäureamid $CHCl_2\cdot\overset{\frown O \frown}{C(CO\cdot NH_2)\cdot CHCl}$ (Syst. No. 2572).

3.3.2¹.2¹-Tetrachlor-2-methyl-propanol-(2)-nitril-(1), β.β.β'.β'-Tetrachlor-α-oxy-isobuttersäure-nitril $C_4H_3ONCl_4 = (CHCl_2)_2C(OH)\cdot CN$. *B.* Aus wasserfreiem symm. Tetrachlor-aceton und konz. wäßr. Blausäure bei 20—30° und dann bei 50—60° (LEVY, CURCHOD, *A.* **252**, 340). — Monoklin prismatische (DUPARC, LE ROYER, *A.* **252**, 341; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 193) Krystalle (aus Benzol). F: 112—114°. Leicht löslich in Äther sowie in warmem Alkohol, Chloroform und CS_2. — Durch Alkalien oder heißes Wasser wird Blausäure abgespalten. Wird von konz. Schwefelsäure in Eisessig zum entsprechenden Amid verseift.

β.β.β'.β'-Tetrachlor-α-acetoxy-isobuttersäure-nitril $C_6H_5O_2NCl_4 = (CHCl_2)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus β.β.β'.β'-Tetrachlor-α-oxy-isobuttersäure-nitril (s. o.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (LEVY, CURCHOD, *A.* **254**, 109 Anm.). — Tafeln (aus Äther). F: 45—47°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, weniger in Ligroin.

3-Brom-2-methyl-propanol-(2)-säure-(1), β-Brom-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_3Br = (CH_3)(CH_2Br)\cdot C(OH)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende β-Brom-α-oxy-isobuttersäure, d-β-Brom-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_3Br = (CH_3)(CH_2Br)C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-α-Oxy-β-amino-isobuttersäure in wäßr. Bromwasserstoffsäure mittels Nitrosylbromids (KAY, *Soc.* **95**, 561). — Nädelchen (aus Benzol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +7,40° (in

Wasser; 0,3696 g Substanz in 3,8115 g Lösung). — Gibt mit kalter alkoholischer Kalilauge d-Methylglycidsäure $CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2572).
$\llcorner O \lrcorner$

b) Inaktive β-Brom-α-oxy-isobuttersäure, dl-β-Brom-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_3Br = (CH_3)(CH_2Br)C(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibrom-isobuttersäure mit 10 Tln. Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] **25**, 374, 376). Aus dl-Methylglycidsäure (Syst. No. 2572) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (MELIKOW, *A.* **234**, 215). Aus dl-α-Oxy-β-amino-isobuttersäure in wäßr. Bromwasserstoffsäure mittels Nitrosylbromids (KAY, *Soc.* **95**, 562 Anm.). — Nadeln (aus Benzol). F: 102—103° (KAY), 100—101° (Ko.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, löslich in heißem Benzol (Ko.), leicht in Wasser, Alkohol und Äther (M.). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Ko.). — Wird von Natriumamalgam in α-Oxy-isobuttersäure umgewandelt (Ko.). Wird beim Erwärmen mit Alkalien leicht, beim Kochen mit Wasser sehr langsam unter Abspaltung von HBr zersetzt (Ko.).

2-Methyl-propanthiol-(2)-säure-(1), α-Sulfhydryl-isobuttersäure, α-Mercapto-isobuttersäure $C_4H_8O_2S = (CH_3)_2C(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $SC\langle{N(C_2H_5) \cdot CO \atop S \text{———} C(CH_3)_2}$ (Syst. No. 4298) (aus Äthylamin, Schwefelkohlenstoff und α-Brom-isobuttersäure) mit alkoholisch-wäßr. Alkalilauge (v. BRAUN, *B.* **35**, 3385). Aus Äthylxanthogen-isobuttersäure (s. u.) und Ammoniak in Alkohol (BIILMANN, *A.* **348**, 129). — Strahlig krystallinisch. F: 47°; Kp_{15}: 101—102° (BI.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (BI.). — Wird durch Jod zu α.α'-Dithio-diisobuttersäure oxydiert (BI.). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung; auf Zusatz von etwas Ammoniak wird diese rotviolett (BI.). Gibt mit kleinen Mengen Kupfersulfat einen gelben Niederschlag, mit überschüssigem Kupfersulfat eine braunviolette Färbung (BI.). — $Ag_2C_4H_6O_2S$. Lichtbeständig (v. BR.).

α-[Äthylxanthogen]-isobuttersäure $C_7H_{12}O_3S_2 = (CH_3)_2C(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus einer Lösung von 16,7 g α-Brom-isobuttersäure und 36 g Kaliumxanthogenat in 50 ccm Wasser nach 2-tägigem Stehen (BIILMANN, *A.* **348**, 128; TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] **70**, 448). — Krystallmasse (B.). F: 102—103° (B.).

Diisopropylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Thio-diisobuttersäure $C_8H_{14}O_4S = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester der α.α'-Thio-diisobuttersäure entsteht neben α-Mercapto-isobuttersäure-äthylester aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und alkoholischem Kaliumsulfid; bei der Behandlung des Estergemisches mit alkoholischer Kalilauge wird nur der Ester der Thiodiisobuttersäure verseift (LOVÉN, *J. pr.* [2] **33**, 106). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser) mit $1H_2O$; wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, nicht besonders leicht löslich in kaltem, unlöslich in 20%iger Schwefelsäure. — Wird von Kaliumpermanganat zu α.α'-Sulfon-diisobuttersäure oxydiert. — $BaC_8H_{12}O_4S + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Diisopropylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Sulfon-diisobuttersäure $C_8H_{14}O_6S = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von α.α'-Thio-diisobuttersäure mit $KMnO_4$ (LOVÉN, *J. pr.* [2] **33**, 108). Der Diäthylester entsteht aus Sulfondiessigsäure-diäthylester durch 2malige Behandlung mit je 2 Mol.-Gew. CH_3I und $NaO \cdot C_2H_5$ in alkoholischer Lösung; man verseift den erhaltenen Ester durch Erhitzen mit Barytwasser und zersetzt das Bariumsalz mit verdünnter Schwefelsäure (L., *B.* **17**, 2824). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 182° und 186° (L., *J. pr.* [2] **33**, 109). F: 188° (L., *B.* **17**, 2825). — $BaC_8H_{12}O_6S + 3H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Diisopropyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Dithio-diisobuttersäure $C_8H_{14}O_4S_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot S \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Mercapto-isobuttersäure mit Jod (BIILMANN, *A.* **348**, 131). Der Diäthylester entsteht beim Schütteln einer ätherischen Lösung von α-Mercapto-isobuttersäure-äthylester mit einer wäßr. Lösung von Kupfervitriol neben der Cuproverbindung des α-Mercapto-isobuttersäure-äthylesters: man verdunstet die ätherische Lösung, verseift den Rückstand durch alkoholische Kalilauge, verjagt den Alkohol und säuert die Lösung an (LOVÉN, *J. pr.* [2] **33**, 110). Der Diäthylester entsteht, wenn man α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Natriumthiosulfat in wäßr.-alkalischer Lösung erwärmt und die erhaltene Lösung in Gegenwart von Kaliumdicarbonat elektrolysiert; man verseift den Ester mittels alkoholischer Kalilauge (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1053). — *Darst.* Durch Oxydation von α-Mercapto-isobuttersäure in Ammoniaklösung durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Ferrisulfat (B., *A.* **348**, 131). — Geruchlose Platten (aus Wasser). F: 197° bis 198° (P., T.). Sehr wenig löslich in warmem und kaltem Wasser (B.). — Wird durch Natriumamalgam zu α-Mercapto-isobuttersäure reduziert (L.).

α-Rhodan-isobuttersäure-methylester $C_6H_9O_2NS=(CH_3)_2C(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-methylester durch Kochen mit Kaliumrhodanid und Alkohol (WHEELER, BARNES, GRAY, *Am.* **24**, 78, 79). — Öl von penetrantem Geruch. Kp_{17}: 101—102°.

α-Mercapto-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_2S=(CH_3)_2C(SH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Der Äthylester entsteht neben dem Ester der Thiodiisobuttersäure aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und alkoholischem Schwefelkalium; man behandelt das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; hierbei geht der Ester der α-Mercapto-isobuttersäure in die ätherische Lösung, während die Thiodiisobuttersäure als Kaliumsalz in der wäßr. Lösung verbleibt (LOVÉN, *J. pr.* [2] **33**, 109). — $CuC_6H_{11}O_2S=(CH_3)_2C(SCu)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Esters mit wäßr. Kupfervitriollösung, neben α.α'-Dithio-diisobuttersäure-diäthylester (L., *J. pr.* [2] **33**, 110). Blaßgelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

α-Rhodan-isobuttersäure-äthylester $C_7H_{11}O_2NS=(CH_3)_2C(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, BARNES, GRAY, *Am.* **24**, 78, 79). — Öl von penetrantem Geruch. Kp_{22}: 111—112°.

Diisopropyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, α.α'-Dithio-diisobuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_4S_2=C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot S\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe α.α'-Dithio-diisobuttersäure (S. 319). — Widrig riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 165—166°. Schwerer als Wasser (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1054).

α-Rhodan-isobuttersäure-isobutylester $C_9H_{15}O_2NS=(CH_3)_2C(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-isobutylester mit Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, BARNES, GRAY, *Am.* **24**, 78, 79). — Öl von penetrantem Geruch. Kp_{21}: 132—133°.

α-Rhodan-isobuttersäure-isoamylester $C_{10}H_{17}O_2NS=(CH_3)_2C(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-isoamylester mit Kaliumrhodanid in Alkohol (WHEELER, BARNES, GRAY, *Am.* **24**, 79). — Öl von penetrantem Geruch. Kp_{16}: 135,5—136,5°.

6. ***2-Methyl-propanol-(3)-säure-(1), α-Oxy-propan-β-carbonsäure, α-Methyl-hydracrylsäure, β-Oxy-isobuttersäure*** $C_4H_8O_3=HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Polyoxymethylen mit α-Brom-propionsäure-äthylester in Äther bei Gegenwart von Zink; man verseift ihn mit wäßr. Natronlauge (BLAISE, HERMAN, *C. r.* **146**, 700; *A. ch.* [8] **17**, 390). — Flüssig. Mit Wasser mischbar. — $NaC_4H_7O_3$. Krystalle (aus Alkohol).

β-Acetoxy-isobuttersäure $C_6H_{10}O_4=CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-isobuttersäure und Acetylchlorid in ätherischer Lösung bei 40—50° (B., H., *C. r.* **146**, 700; *A. ch.* [8] **17**, 393). — Flüssig. Kp_8: 132°.

β-Oxy-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3=HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_7: 76° (B., H., *A. ch.* [8] **17**, 390).

β-Acetoxy-isobuttersäure-äthylester $C_8H_{14}O_4=CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-isobuttersäure-äthylester und Essigsäureanhydrid (B., H., *A. ch.* [8] **17**, 394). — Flüssig. Kp_9: 84—85°.

β-Acetoxy-isobuttersäure-chlorid $C_6H_9O_3Cl=CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus β-Acetoxy-isobuttersäure und Thionylchlorid bei 50° (B., H., *A. ch.* [8] **17**, 394). — Kp_7: 75°.

α.β-Dibrom-β-äthoxy-isobuttersäure $C_6H_{10}O_3Br_2=C_2H_5\cdot O\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromieren von β-Äthoxy-methacrylsäure in Schwefelkohlenstoff (EMMERLING, KRISTELLER, *B.* **39**, 2454). — Gelbliche Krystallmasse. Entwickelt an der Luft Bromwasserstoff.

5. Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_3$.

1. ***Pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-butan-α-carbonsäure, α-Oxy-n-valeriansäure*** (Valerolactinsäure) $C_5H_{10}O_3=CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α-Brom-n-valeriansäure-äthylester mit Sodalösung (JUSLIN, *B.* **17**, 2504). Aus α-Keto-n-valeriansäure durch Natriumamalgam (FITTIG, DANNENBERG, *A.* **331**, 132). Beim Erhitzen von Propyltartronsäure $C_3H_7\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (BRUNNER, *M.* **15**, 757). Das Nitril der Säure entsteht bei 5—6-stündigem Digerieren von Butyraldehyd mit (1 Mol.-Gew.) Blausäure (von 40%) bei 50—60°, zuletzt bei 100° im Druckrohr; man übergießt das gebildete Nitril vorsichtig mit konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, kocht 2 Stunden und schüttelt die

Säure mit Äther aus; nach Entfernung des Äthers neutralisiert man mit Alkalicarbonat, fällt mit Zinksulfat das Zinksalz aus und zerlegt es durch Schwefelwasserstoff (MENOZZI, *G.* **14**, 16; vgl. JUSLIN, *B.* **17**, 2505). — Sehr hygroskopische Tafeln. F: 34° (F., D.), 31° (M.), 28—29° (J.). Sublimierbar (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). Geht schon in der Kälte in ein Anhydrisierungsprodukt über (J.). — $Cu(C_5H_9O_3)_2$. Blaugrün. Ziemlich schwer löslich in Wasser (J.). — $AgC_5H_9O_3$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser (J.). — $Ca(C_5H_9O_3)_2$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,56 Tle. und bei 100° 3,60 Tle. Salz. Weniger löslich in Alkohol (M.). — $Ba(C_5H_9O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Blätter (J.). — $Zn(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus kochendem Wasser) (M.; B.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,736 Tle. und bei 100° 1,011 Tle. wasserfreies Salz; in Alkohol etwas leichter löslich (M.). — $Cd(C_5H_9O_3)_2$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,832 Tle. und bei 100° 0,983 Tle. Salz; etwas leichter löslich in Alkohol (M.).

α-Oxy-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz mit Äthyljodid (MENOZZI, *G.* **14**, 19). — Flüssig. Kp: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Pentanol-(2)-nitril-(1), α-Oxy-n-valeriansäure-nitril, Butyraldehyd-cyanhydrin $C_5H_9ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Butyraldehyd mit Blausäure (MENOZZI, *G.* **14**, 16; JUSLIN, *B.* **17**, 2505; HENRY, *C.* **1899 I**, 194), zweckmäßig unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen einer konz. Lösung von Kalihydrat, Pottasche oder Kaliumcyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 252). — Flüssig. $Kp_{20,5}$: 110,5—111°; $D^{15,5}$: 0,9434 (U.); D^{24}: 0,9367 (H.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (H.). $n_D^{15,5}$: 1,42285 (U.). — Destillation über Phosphorpentoxyd liefert Penten-(2)-nitril-(1) (H.).

α-Acetoxy-n-valeriansäure-nitril $C_7H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf α-Oxy-n-valeriansäure-nitril (HENRY, *C.* **1899 I**, 194). — Flüssig. Kp_{762}: 194°. D^{24}: 0,9696. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

3.3.4-Trichlor-pentanol-(2)-säure-(1), β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure $C_5H_7O_3Cl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Digerieren von Butyrchloralcyanhydrin mit starker Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 99). — Tafeln. F: 140°. In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, ziemlich reichlich in heißem Wasser, leicht in Alkohol oder Äther (P., KLEIN, *B.* **11**, 1492). — Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in 2-Chlor-penten-(2)-ol-(4)-säure-(5) über (P., B.; P., K.). — $NaC_5H_6O_3Cl_3 + H_2O$ (P., K.).

β.β.γ-Trichlor-α-acetoxy-n-valeriansäure $C_7H_9O_4Cl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure und Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1492). — Nadeln mit $1H_2O$. F: 84°. In kaltem Wasser schwer löslich, in heißem leichter. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. — Die wasserfreie Verbindung (durch Trocknen bei 160° erhalten) ist ein Sirup.

β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{11}O_3Cl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure mit Alkohol und HCl (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1492). Aus dem Hydrochlorid des β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriminoäthyläthers (S. 322) mit Wasser (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 39). — Prismen. F: 40° (P., K.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 255° (P., K.). — Liefert mit alkoholischem Ammoniak neben Salmiak die Verbindung $C_5H_7ON_2Cl$ (s. u.), welche bei Behandlung mit Alkohol in die Verbindung $C_5H_6O_2NCl$ übergeht (P., K.).

Verbindung $C_5H_7ON_2Cl$. *B.* Aus β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-äthylester beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, neben Salmiak (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1493). — Gelbliche Substanz (aus Benzol-Petroläther). Erweicht bei 108° und schmilzt unter Ammoniakentwicklung bei 113°. In heißem Äther und Benzol sehr schwer löslich. — Liefert mit Silbernitrat eine weiße Fällung. Gibt mit Alkohol die Verbindung $C_5H_6O_2NCl$ (s. u.).

Verbindung $C_5H_6O_2NCl$. *B.* Aus der Verbindung $C_5H_7ON_2Cl$ (s. o.) durch Lösen in Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1494). — Schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Zersetzung. In Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich als die Verbindung $C_5H_7ON_2Cl$. — Gibt mit Silbernitrat keine Fällung.

β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-chloralid $C_7H_6O_3Cl_6 =$

$CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{———}}{CO\cdot O}}{>}CH\cdot CCl_3$ s. Syst. No. 2738.

β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-butyrchloralid $C_9H_{10}O_3Cl_6 =$

$CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{———}}{CO\cdot O}}{>}CH\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3$ s. Syst. No. 2738.

3.3.4-Trichlor-pentanol-(2)-amid-(1), β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-amid $C_5H_8O_2NCl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Butyrchloral-cyanhydrin (S. 322) durch 5 Tle. konz. Schwefelsäure (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1490). — Krystalle (aus Benzol oder Petroläther). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Benzol.

β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriminoäthyläther $C_7H_{12}O_2NCl_3$ = $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Butyrchloral-cyanhydrin mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 39). — $C_7H_{12}O_2NCl_3 + HCl$. Zersetzt sich mit Wasser in Salmiak und β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-äthylester. — $C_7H_{12}O_2NCl_3 + H_2SO_4$. Prismen.

3.3.4-Trichlor-pentanol-(2)-nitril-(1), β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-nitril, Butyrchloral-cyanhydrin $C_5H_6ONCl_3$ = $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Digerieren von Butyrchloralhydrat mit Alkohol und starker Blausäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 97; vgl. P., KLEIN, *B.* **11**, 1488). — Blättchen (aus verdünnter Salzsäure) (P., B.). F: 101—102° (P., B.). Siedet unter starker Zersetzung bei 230° (P., K.). In kaltem Wasser und Benzol schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther (P., K.). — Kalilauge bewirkt völlige Zerlegung (P., B.). Beim Digerieren mit rauchender Salzsäure entsteht β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure (P., B.). Gibt mit alkoholischem Ammoniak α-Chlor-crotonsäure-amid (P., K.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-amid (P., K.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut alkoholische Lösung von Butyrchloralcyanhydrin entsteht Trichlor-α-oxy-n-valeriminoäthyläther (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 39; vgl. P., K.). Beim Erhitzen von Butyrchloralcyanhydrin mit Harnstoff auf 100—105° entstehen α-Chlor-crotonyl-harnstoff $CH_3 \cdot CH:CCl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ und wenig einer Verbindung $C_6H_8O_2N_3Cl_3$ neben etwas Biuret und Cyanursäure (P., LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2348).

Verbindung $C_6H_8O_2N_3Cl_3$ = $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH \langle{NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}\rangle NH$ (?). *B.* Aus Butyrchloral-cyanhydrin und Harnstoff bei 100—105°, neben α-Chlor-crotonylharnstoff und anderen Produkten (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2348). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther und Ligroin, äußerst wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge und aus dieser durch Salzsäure wieder fällbar.

β.β.γ-Trichlor-α-acetoxy-n-valeriansäure-nitril, Acetat des Butyrchloral-cyanhydrins $C_7H_8O_2NCl_3$ = $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Digerieren von Butyrchloral-cyanhydrin mit Acetylchlorid (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1490). — Gelbliches Öl. Siedet unter Zersetzung bei 240—252°.

3.4-Dibrom-pentanol-(2)-säure-(1), β.γ-Dibrom-α-oxy-n-valeriansäure $C_5H_8O_3Br_2$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Penten-(2)-ol-(4)-säure-(5) $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ mittels 10%iger Lösung von Brom in Chloroform (FITTIG, SCHAAK, *A.* **299**, 41). — Prismen (aus Chloroform mit wenig Ligroin, nach längerem Stehen). Schmilzt bei 104—105° nach 10-tägigem Verweilen im Vakuum, vorher (aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert) bei 60—79°.

4-Chlor-3.4-dibrom-pentanol-(2)-säure-(1), γ-Chlor-β.γ-dibrom-α-oxy-n-valeriansäure $C_5H_7O_3ClBr_2$ = $CH_3 \cdot CClBr \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-penten-(2)-ol-(4)-säure-(5) (in Eisessig gelöst) und Brom (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1497). — Krystalle. F: 169°. Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in kochendem Benzol.

2. ***Pentanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α.β-Pentensäure bei 15-stündigem Kochen von 10 g β.γ-pentensaurem Natrium mit einer Lösung von 33 g Natriumhydroxyd in 295 g Wasser; man destilliert das erhaltene Säuregemisch mit Wasserdampf und extrahiert den Rückstand mit Äther (FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 69, 74). Entsteht neben α.β- und β.γ-Pentensäure bei 2-stündigem Kochen von β-Brom-n-valeriansäure mit Wasser (F., MACKENZIE, *A.* **283**, 92); zur Reinigung wird das Bariumsalz dargestellt (F., S.; F., M.). — Sirup (aus Ligroin + Äther) (F., S.). Erstarrt nicht bei —32° (F., M.). Leicht löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (F., S.). — Beim Kochen mit Natronlauge, wie auch beim Destillieren erfolgt teilweise Zersetzung in α.β- und β.γ-Pentensäure (F., S.). — $AgC_5H_9O_3$. Schüppchen (aus Wasser). In kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol (F., S.). — $Ca(C_5H_9O_3)_2$. Krystalle (F., M.). — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Gibt bei 175° das Krystallwasser ab, fängt bei 180° an zu schmelzen, ist bei 200° völlig geschmolzen. In Wasser ziemlich löslich, in Alkohol unlöslich (F., S.). — $Ba(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. Mikroskopische Täfelchen. F: 105°. In Alkohol unlöslich (F., S.). — $Ba(C_5H_9O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystallinisch. F: 105° (F., M.).

3. ***Pentanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *V.* Das Lacton der Säure, das normale γ-n-Valerolacton (Syst. No. 2459), findet sich im rohen Holzessig (GRODZKI, *B.* **17**, 1369). —

B. γ-Oxy-n-valeriansäure bezw. ihr Lacton entsteht: Aus γ-Brom-n-valeriansäure beim Kochen mit Wasser oder durch kalte Sodalösung (FITTIG, MESSERSCHMIDT, *A.* **208**, 96, 100; FI., FRÄNKEL, *A.* **255**, 31); beim Erhitzen von [γ-Oxy-propyl]-malonsäure oder deren Lacton auf 200° (FI., HJELT, *A.* **216**, 56); bei der Destillation von Methyl-paraconsäure $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ / O——CO (Syst. No. 2619) neben anderen Produkten (FI., FR., *A.* **255**, 25); aus δ-Chlor-γ-n-valerolacton durch Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) am Rückflußkühler (LEUCHS, MÖBIS, *B.* **42**, 1238); bei der Destillation von Methylvinaconsäure CH_2—/$CH(CH_3)$ >$C(CO_2H)_2$, neben Methyl-cyclopropancarbonsäure (MARBURG, *A.* **294**, 129); aus Lävulinsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam (FI., WOLFF, *A.* **208**, 104) oder mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel bei 250° (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **16**, 77) oder bei Belichtung in alkoholischer Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **40**, 2418; *R. A. L.* [5] **16** I, 837). — *Darst.* des Lactons. Man trägt in eine anfänglich mit Eiswasser gekühlte Lösung von 5 g Lävulinsäure in 250 g Wasser ca. 300 g 4%iges Natriumamalgam im Laufe mehrerer Tage ein, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und kocht einige Minuten am Rückflußkühler, macht nach dem Erkalten mit Alkalicarbonat alkalisch und äthert das Lacton aus (FI., WOLFF, *A.* **208**, 106; NEUGEBAUER, *A.* **227**, 100).

Das Lacton gibt durch Einw. von Alkalien die Salze der Oxysäure (FITTIG, MESSERSCHMIDT, *A.* **208**, 96). Eine Lösung der freien Säure erhält man beim Kochen von γ-n-Valerolacton mit Wasser (RÜHLMANN, FI., *A.* **226**, 344) oder aus dem Silbersalz mit verdünnter Salzsäure (HENRY, *Ph. Ch.* **10**, 111). — Die Säure ist sehr unbeständig; schon bei kurzem Erwärmen ihrer angesäuerten wäßr. Lösung geht sie in das Lacton über (HENRY). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,02 \times 10^{-5}$ (H., *Ph. Ch.* **10**, 120).

$NH_4C_5H_9O_3$. *B.* Aus γ-oxy-n-valeriansaurem Barium und Ammoniumsulfat (FI., RASCH, *A.* **256**, 151). Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei 115°, ohne zu schmelzen, in Valerolacton, Wasser und Ammoniak. — $AgC_5H_9O_3$. Trikline (FOCK, *A.* **208**, 108) Nadeln (aus Wasser) (FI., WOLFF, *A.* **208**, 107). In kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem leicht löslich (FI., WOLFF, NEUGEBAUER, *A.* **227**, 101). — $(CaC_5H_9O_3)_2$ (bei 80°). *B.* Aus Valerolacton beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat (FI., MESSERSCHMIDT, *A.* **208**, 98). Porzellanartige Masse. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Amorph. Zerfließlich. In heißem absolutem Alkohol leicht löslich (FI., M.).

γ-Oxy-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *Darst.* Aus γ-oxy-n-valeriansaurem Silber beim Erhitzen mit ¾ der berechneten Menge Äthyljodid auf dem Wasserbade (NEUGEBAUER, *A.* **227**, 101). — Flüssig. Mischt sich mit Alkohol und Äther, aber nicht mit Wasser. — Zerfällt beim Destillieren größtenteils in Äthylalkohol und γ-n-Valerolacton.

γ-n-Valerolacton $C_5H_8O_2 =$ $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / O——CO s. Syst. No. **2459**.

Pentanol-(4)-amid-(1), γ-Oxy-n-valeriansäure-amid $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / O——$C(OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus γ-n-Valerolacton mit alkoholischem Ammoniak bei 100° (NEUGEBAUER, *A.* **227**, 104) oder mit wäßr. Ammoniak in der Kälte (FITTIG, RASCH, *A.* **256**, 150). Aus γ-Oxy-n-valeriansäure-äthylester mit alkoholischem Ammoniak bei 100° (N., *A.* **227**, 103). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 56° (F., R.), 50° (N.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in Chloroform und Äther (F., R.), nicht in Schwefelkohlenstoff oder Benzol (N.). — Zerfällt beim Erhitzen allmählich in Ammoniak und γ-n-Valerolacton (N.; F., R.). Diese Spaltung erfolgt auch schon beim Eintröpfeln von Salzsäure in die Lösung des Amids in absolutem Alkohol (N.).

γ-Oxy-n-valeriansäure-hydrazid $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / O——$C(OH) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus γ-n-Valerolacton und Hydrazinhydrat bei Wasserbadtemperatur (BLAISE, LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 792). — Krystalle. F: 61—62°. Sehr wenig löslich selbst in siedendem Essigester. — Spaltet bei 190—200° Hydrazin ab. Liefert beim Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure in die wäßr. Lösung bei 0° Hydrazinsulfat. Bei der Einw. von Benzaldehyd entsteht Benzalazin. Bei der Einw. von Phenylisocyanat in Essigester entsteht Hydrazodicarbonanilid.

4. ***Pentanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. ihr Lacton,

das δ-Valerolacton (Syst. No. 2459), entsteht aus δ-Chlor-n-valeriansäure beim Erhitzen zum Sieden (FUNK, *B.* **26**, 2575; vgl. CLOVES, *A.* **319**, 366); aus δ-Jod-n-valeriansäure durch Behandlung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung und Destillation des erhaltenen Produktes (CLOVES, *A.* **319**, 367); aus Glutarsäureanhydrid durch Reduktion mit Aluminiumamalgam, Verwandeln des entstandenen Gemisches von δ-Oxy-n-valeriansäure und viel Glutarsäure in die Bariumsalze, Lösen des in Alkohol leicht löslichen Anteils der letzteren in Wasser, Ansäuern, Aufkochen, Neutralisieren mit Soda und Ausäthern (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1200); aus δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetain $(CH_3)_3N\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot O$ beim Erhitzen auf 230—240°, neben δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-methylester (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 1857).

Durch Behandeln des δ-Valerolactons mit Bariumhydroxyd erhält man das Bariumsalz der δ-Oxy-n-valeriansäure (FUNK, *B.* **26**, 2576). — Die freie Oxysäure ist ein Öl (FI., B.). — Sie liefert bei der Destillation im Vakuum partiell polymerisiertes δ-Valerolacton (FI., B.). — $AgC_5H_9O_3$. Krystallinischer Niederschlag (FUNK). — Bariumsalz. In Alkohol leicht löslich (FI., B.).

δ-Äthoxy-n-valeriansäure $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von [γ-Äthoxy-propyl]-malonsäurediäthylester und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 170°, neben einer in Wasser und Sodalösung unlöslichen Flüssigkeit vom Siedepunkt 209—212° ($C_7H_{14}O_3$?) (NOYES, STONE, *Am.* **19**, 779). — Flüssigkeit. Kp: 252°. D: 0,994. Löslich in Wasser.

δ-Valerolacton $C_5H_8O_2 = \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot O\text{—}CO \end{matrix}$ s. Syst. No. 2459.

5. ***2-Methyl-butanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-butan-β-carbonsäure, α-Oxy-α-methyl-buttersäure, Methyläthylglykolsäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methyläthylketon-cyanhydrin (s. u.) durch Verseifung mittels Salzsäure (HENRY, *C.* **1899** I, 194; vgl. BÖCKING, *A.* **204**, 18). Bei der Oxydation von Methyläthylessigsäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (v. MILLER, *A.* **200**, 282). Durch Kochen von Brom-methyläthylessigsäure-äthylester $(CH_3)(C_2H_5)CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Sodalösung (LEY, Ж. **9**, 133; BÖCKING, *A.* **204**, 24). Der Äthylester entsteht beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Methyljodid, Äthyljodid und granuliertem Zink bei 35—40° neben etwas Zinksalz; er wird mit Barytwasser verseift (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **135**, 37). — Krystallinisch. *F:* 68° (v. M.), 66° (Bö.). Sublimiert bei 90° in Nadeln (Bö.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Bö.). — Liefert beim Erhitzen 10% Methyläthylketon, 17% Angelicasäure, 18% Tiglinsäure und 25% des Lactids $(CH_3)(C_2H_5)C\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot O$ (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 116; vgl. *C. r.* **142**, 1088). Wird von Chromsäuregemisch zu Kohlendioxyd und Methyläthylketon (resp. Essigsäure) oxydiert (CHAPMAN, SMITH, *Z.* **1867**, 440). Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 170—180° zu Methyläthylessigsäure reduziert (Bö., *A.* **204**, 20). Gibt bei 20-stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 115—130° Tiglinsäure (v. M., *A.* **200**, 284). — $AgC_5H_9O_3$. Warzige Aggregate. Löslich in Wasser (FRA., DU., *A.* **135**, 40; Bö., *A.* **204**, 19). — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Strahlig-krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (Bö.). — $Zn(C_5H_9O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (Bö.).

α-Oxy-α-methyl-buttersäure-äthylester, Methyläthylglykolsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp: 165,5°; D^{13}: 0,9768; sehr löslich in Wasser, Alkohol, Äther (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **135**, 39). — Gibt mit Phosphortrichlorid Tiglinsäureäthylester (F., D., *A.* **136**, 9).

2-Methyl-butanol-(2)-nitril-(1), α-Oxy-α-methyl-buttersäure-nitril, Methyläthylketon-cyanhydrin $C_5H_9ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Methyläthylketon durch Addition von Blausäure (HENRY, *C.* **1899** I, 194; vgl. BÖCKING, *A.* **204**, 18). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer harten glasartigen Masse (ULTÉE, *R.* **28**, 12). Kp_{762}: 180° (H.); $Kp_{20,5}$: 91° (U., *B.* **39**, 1858). D^{24}: 0,9212 (H.); D^{19}: 0,9303 (U.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). n_D^{19}: 1,41525 (U.). — Dissoziiert beim Vergasen teilweise in Methyläthylketon und Blausäure (H.).

α-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-nitril $C_7H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf das Nitril (HENRY, *C.* **1899** I, 194). — Farblose bewegliche Flüssigkeit. Kp_{764}: 195°. D^{24}: 0,9629. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

3-Chlor-2-methyl-butanol-(2)-säure-(1), β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure $C_5H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

a) β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 75° $C_5H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der bei 111,5° schmelzenden α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure (S. **326**) beim Schütteln von Tiglinsäure mit einer wäßr. Lösung von unterchloriger Säure (Melikow, *A.* **234**, 224). Aus α.β-Dimethyl-glycidsäure (Syst. No. 2572) und konz. Salzsäure (M., *A.* **234**, 231). Entsteht neben der bei 103° schmelzenden α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure (S. **326**) aus Angelicasäure und HClO (M., Petrenko-Kritschenko, *A.* **257**, 117). — Prismen (aus Äther). F: 75° (M., P.-K., *A.* **257**, 117). Löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther (M., P.-K., *A.* **257**, 117). — Gibt mit alkoholischem Kali α.β-dimethyl-glycidsaures Kalium (M., P.-K., *A.* **257**, 118). Das Natriumsalz liefert bei der Destillation mit Wasser Methyläthylketon (M., P.-K., Ж. **21**, 396). — $Ca(C_5H_8O_3Cl)_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 4,44 Tle. Salz (M., P.-K., *A.* **257**, 124). — $Zn(C_5H_8O_3Cl)_2$. Prismen oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser (M., P.-K., *A.* **257**, 117).

b) β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 92° $C_5H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die bei 103° schmelzende α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure (S. 326) liefert mit alkoholischer Kalilauge eine ölige α.β-Dimethyl-glycidsäure, die durch Abdampfen mit überschüssiger, höchst konz. Salzsäure in eine β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 92° übergeht (Melikow, Petrenko-Kritschenko, *A.* **257**, 123). — Platten (aus Äther). F: 92° (M., P.-K., *A.* **257**, 123). Das Natriumsalz liefert bei der Destillation mit Wasser Methyläthylketon (M., P.-K., Ж. **21**, 396). — $Ca(C_5H_8O_3Cl)_2 + 3H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 7,58 Tle. Salz (M., P.-K., *A.* **257**, 124). — $Zn(C_5H_8O_3Cl)_2$. Mikroskopische Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (M., P.-K., *A.* **257**, 123).

6. ***2-Methyl-butanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-buttersäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Methylacetessigester mit 2%igem Natriumamalgam in verdünnt-alkoholischer Lösung; man hält die Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer (J. Wislicenus, Pückert, *A.* **250**, 244; vgl. Rohrbeck, *A.* **188**, 229). Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Acetaldehyd mit α-Brom-propionsäure-äthylester in Benzol mittels Zinks; man verseift ihn mittels 33%iger Natronlauge (Blaise, *Bl.* [3] **29**, 330; B., Herman, *A. ch.* [8] **20**, 187). β-Oxy-α-methyl-buttersäure bildet sich durch Einw. von Barytwasser auf Jalapin, neben anderen Säuren (Kromer, *Ar.* **239**, 375). Durch Einw. von Barytwasser auf Convolvulin, neben anderen Säuren (Kromer, *Ar.* **239**, 389). — Bleibt bei —20° flüssig (Rohrbeck). — Geht beim Destillieren in Tiglinsäure über (Rohrbeck, *A.* **188**, 235), desgl. beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 110° (Rücker, *B.* **10**, 1954) oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (Kromer). Geht bei langem Stehen über konz. Schwefelsäure z. T. in eine Anhydroverbindung $C_{10}H_{18}O_5$ über (Rohrbeck). — $NaC_5H_9O_3$ (bei 100°). Krystallpulver (Rohrbeck, *A.* **188**, 232). F: 210° (v. Miller, *A.* **200**, 269). — $KC_5H_9O_3$ (bei 110°). Blättchen (Kromer, *Ar.* **239**, 376). — $AgC_5H_9O_3$. Blättchen (Rohrbeck), Prismen (Kromer). In kochendem Wasser sehr schwer löslich (Ro.), in kaltem zu ca. 3% (Kr.). — $Ba(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser (v. Miller). — — $Zn(C_5H_9O_3)_2$ (bei 110°). Prismen. Leicht löslich in absolutem Alkohol (Kromer).

β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-α-methyl-buttersäure und Acetylchlorid in Gegenwart von Äther (Blaise, Herman, *C. r.* **146**, 1327; *A. ch.* [8] **20**, 189).

β-Oxy-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp: 176—180° (Kromer, *Ar.* **239**, 379); Kp_{30}: 98—100° (Blaise, *Bl.* [3] **29**, 330); Kp_{15}: 85,5—87,5° (Bl., Herman, *A. ch.* [8] **20**, 187). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (K.). — Geht mit Phosphortrichlorid in Tiglinsäureäthylester über (K.), mit Phosphorpentachlorid in ein Gemisch von Tiglinsäureäthylester und β-Chlor-α-methyl-buttersäure-äthylester (B.).

β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Acetoxy-α-methyl-butyrylchlorid und absolutem Alkohol in Gegenwart von Pyridin und Äther (Blaise, Herman, *A. ch.* [8] **20**, 190). — Kp_{15}: 97,5°.

β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-chlorid $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure und Thionylchlorid bei 50° (Blaise, Herman, *C. r.* **146**, 1327; *A. ch.* [8] **20**, 190). — Kp_{13}: 84°.

2-Chlor-2-methyl-butanol-(3)-säure-(1), α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure $C_5H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) *α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 103°* $C_5H_9O_3Cl = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der bei 75° schmelzenden β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure (S. 325) aus Angelicasäure mit einer wäßr. Lösung von unterchloriger Säure; man trennt beide Säuren durch Darstellung der Zinksalze; das Salz der α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure ist viel leichter löslich als das der isomeren Säure (MELIKOW, PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **257**, 119). — Prismen. F: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Liefert mit alkoholischem Kali eine flüssige Säure, deren Kaliumsalz amorph ist. — $KC_5H_8O_3Cl$. Prismen (aus Alkohol von 90%). Schwer löslich in absolutem Alkohol. — $AgC_5H_8O_3Cl$. Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Scheidet beim Erwärmen mit Wasser Silberchlorid ab. — $Ca(C_5H_8O_3Cl)_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_5H_8O_3Cl)_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol nicht gefällt.

b) *α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 111,5°* $C_5H_9O_3Cl = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der bei 75° schmelzenden β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure (S. 325) beim Schütteln von Tiglinsäure mit einer wäßr. Lösung von unterchloriger Säure unter Abkühlen; man trennt die Säuren durch Darstellung der Zinksalze; das Salz der α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure ist leicht, das Salz der isomeren Säure schwer löslich (MELIKOW, *A.* **234**, 224). — Prismen (aus Äther). F: 111,5° (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). Liefert mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge α.β-dimethyl-glycidsaures Kalium (M., *A.* **234**, 228). — $KC_5H_8O_3Cl$. Prismen (aus Alkohol-Äther). Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol. Wird durch überschüssiges Alkali unter Abscheidung von Kaliumchlorid sofort zersetzt (M., PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **257**, 121). — $Ca(C_5H_8O_3Cl)_2$. Amorph (M.). — $Zn(C_5H_8O_3Cl)_2$. Amorph. In Wasser leicht löslich. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol nicht gefällt (M.).

7. ***2-Methyl-butanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-butan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α-methyl-buttersäure*** $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. ihr Lacton, das α-Methyl-butyrolacton (Syst. No. 2459), entsteht: aus Brenzweinsäuredichlorid durch Behandlung mit Natriumamalgam in Eisessig (HJELT, *B.* **16**, 2624); aus Brenzweinsäureanhydrid durch Behandlung mit 4—5%igem Natriumamalgam in Äther unter Zusatz von Salzsäure (1 : 1) (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1193); aus Brenzweinsäureanhydrid durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 890); aus α-Methyl-butyrolacton-α-carbonsäure durch Erhitzen auf 140° (MARBURG, *A.* **294**, 109); aus γ-Phenoxy-α-methyl-buttersäure bei 6-stündigem Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im Druckrohr auf 100° (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 173).

Die Salze der Säure entstehen beim Kochen von α-Methyl-butyrolacton mit Basen (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1193).

$AgC_5H_9O_3$. Nädelchen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (M.). — $Ca(C_5H_9O_3)_2$. Nädelchen. Löslich in ca. 3 Tln. kaltem Wasser (M.). — $Ba(C_5H_9O_3)_2$. Nadeln. Löslich in ca. 1 Tl. Wasser (M.).

γ-Oxy-α-methyl-buttersäure-hydrazid $C_5H_{12}O_2N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ oder $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot O \\ CH_3\cdot CH\text{———}C(OH)\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Methyl-butyrolacton mit Hydrazinhydrat (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 890). — Blättchen. F: 91°.

8. Derivat einer ***Oxycarbonsäure*** $C_5H_{10}O_3$ ***von ungewisser Struktur.***

5-Chlor-pentanol-(4)-säure-(1), δ-Chlor-γ-oxy-n-valeriansäure oder **2¹-Chlor-2-methyl-butanol-(1)-säure-(4), β-Chlormethyl-γ-oxy-buttersäure** $C_5H_9O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_2Cl\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des aus Epichlorhydrin, Allyljodid und Zink erhältlichen Alkohols $C_6H_{11}OCl$ (Bd. I, S. 446) mit Chromsäuregemisch (LOPATKIN, *J. pr.* [2] **30**, 396). — Krystalle. — $NaC_5H_8O_3Cl + H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_5H_8O_3Cl)_2 + 8H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert über Schwefelsäure $6H_2O$, den Rest bei 100°.

9. ***2-Methylol-butansäure-(1), α-Oxy-butan-β-carbonsäure, α-Äthyl-hydracrylsäure*** $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von α-Brom-buttersäure-äthylester mit Polyoxymethylen in Gegenwart von Zink und Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure (neben Buttersäureäthylester, α-Butyryl-buttersäure-äthylester $C_3H_7\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure-diäthylester); man verseift den Ester mittels

Natronlauge und reinigt die Säure in Form ihres Zink-Calciumdoppelsalzes (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 636, 638). — Sirupöse Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_5H_9O_3)_2 + Ca(C_5H_9O_3)_2$. Krystalle (aus heißem Wasser).

α-Äthyl-hydracrylsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff, neben O-[α-Äthyl-hydracrylyl]-α-äthyl-hydracrylsäure-äthylester (s. u.) (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 639). Vgl. ferner die Bildung der Säure. — Flüssig. Kp_{13}: 96,5° (B., L., *Bl.* [3] **33**, 640). — Gibt bei Einw. von Phosphorpentoxyd in Benzol α-Äthyl-acrylsäure-äthylester, α-Äthyl-acrylsäure, Tiglinsäure und O-[α-Äthyl-acrylyl]-α-äthyl-hydracrylsäure-äthylester (s. u.) (B., L., *Bl.* [3] **33**, 760).

O-Acetyl-α-äthyl-hydracrylsäure-äthylester $C_9H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-hydracrylsäure-äthylester und Acetylchlorid (BL., L., *Bl.* [3] **33**, 641). — Kp_{11}: 95—96°.

O-[α-Äthyl-acrylyl]-α-äthyl-hydracrylsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_2{:}C(C_2H_5)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf α-Äthyl-hydracrylsäure-äthylester, neben α-Äthyl-acrylsäure-äthylester, α-Äthyl-acrylsäure und Tiglinsäure (BL., L., *Bl.* [3] **33**, 761). — Kp_{24}: 144—146°.

O-[α-Äthyl-hydracrylyl]-α-äthyl-hydracrylsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Esterifizierung der α-Äthyl-hydracrylsäure mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (BL., L., *Bl.* [3] **33**, 640). — Nicht destillierbar. — Zerfällt beim Erhitzen unter normalem Druck in α-Äthyl-acrylsäure-äthylester und α-Äthyl-hydracrylsäure.

O-Acetyl-α-äthyl-hydracrylat des 3-Methylol-hexanons-(4) $C_{14}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf α-Äthyl-hydracrylsäure in Äther, Behandlung des Reaktionsproduktes mit Thionylchlorid und Umsetzung des entstandenen Chlorids mit Äthylzinkjodid in Toluol, neben dem Acetat des 3-Methylol-hexanons-(4) (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 568). — Kp_{10}: 172° (B., M.). — Liefert bei der Verseifung α-Äthyl-hydracrylsäure und 3-Methylen-hexanon-(4) $CH_2{:}C(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_2H_5$ (B., M., *C. r.* **145**, 73; *A. ch.* [8] **15**, 570).

10. ***2-Methyl-butanol-(2)-säure-(4), β-Oxy-β-methyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Diacetonalkohol (Bd. I, S. 836) mit Natriumhypobromitlösung (KOHN, *M.* **24**, 767). Bei der Oxydation von Isovaleriansäure mit verdünnter alkalischer Permanganatlösung (v. MILLER, *A.* **200**, 274). Bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Chromsäuregemisch in der Kälte (M. SAIZEW, A. SAIZEW, *A.* **185**, 161, 168) oder mit Permanganatlösung (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] **23**, 206). Bei der Oxydation von 2-Methyl-pentantriol-(2.4.5) mit Permanganat (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **40**, 404). Bei der Oxydation der γ-Oxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure (bezw. ihres Lactons) mit Permanganat in alkalischer Lösung (FROMM, LISCHKE, *B.* **33**, 1207). Der Äthylester entsteht, wenn man ein Gemisch von Aceton und Chloressigsäureäthylester oder Jodessigsäureäthylester mit Zink behandelt und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; man verseift den Ester mit wäßr. Kalilauge (REFORMATSKI, Ж. **22**, 47; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 368). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M. S., A. S.). Mit Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig (M. S., A. S.). — Liefert mit Jodwasserstoff β-Jod-isovaleriansäure (SCHIROKOW, Ж. **13**, 40; *J. pr.* [2] **23**, 285). — Umwandlung in Acetessigsäure in der überlebenden Leber: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 366.

$Cu(C_5H_9O_3)_2$. Tafeln. In Wasser leicht löslich (M. SAIZEW, A. SAIZEW, *A.* **185**, 164; v. MILLER, *A.* **200**, 278). — $Cu(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Rhombisch bipyramidale (HAUSHOFER, *A.* **200**, 277; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 402; Krystalle (aus Wasser) (v. M.). — Geht beim Abdampfen der wäßr. Lösung bei 12—15° in das wasserfreie Salz über (v. M.). — $AgC_5H_9O_3$. Prismen oder Nadeln. Sehr beständig gegen Licht und Wärme. In Wasser schwer löslich (M. S., A. S.). — $Ca(C_5H_9O_3)_2$. Nädelchen. Äußerst leicht in Wasser und Alkohol löslich (M. S., A. S.). — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 12H_2O$ (?). Amorph. Äußerst leicht in Wasser und Alkohol löslich (M. S., A. S.). — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M. S., A. S.).

β-Methoxy-isovaleriansäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Methyläthers des 2.6-Dimethyl-hepten-(3)-ols-(6) (?) (Bd. I, S. 450) mit Kaliumpermanganat, neben Isobuttersäure (KONONOWICZ, *J. pr.* [2] **30**, 405). — Sirup. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Amorph. Löslich in Wasser.

β-Oxy-isovaleriansäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (SEMLJANIZIN, A. SAIZEW, *A.* **197**, 73). — Kp: ca. 180°. — Geht beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in Dimethylacrylsäureester über.

2-Methyl-butanol-(2)-nitril-(4), β-Oxy-isovaleriansäure-nitril, β-Oxy-isovaleronitril $C_5H_9ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-propanol-(2) mit Kaliumcyanid in Alkohol (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 59). — F: —12°. Kp_{30}: 130° bis 132°; Kp_{756}: 210—212°. D^{20}: 0,96762. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. n_D: 1,42911. — Gibt mit PCl_5 ein Reaktionsprodukt, das bei der Destillation unter 40 mm Druck β.β-Dimethyl-acrylsäurenitril liefert. Reagiert mit Methylmagnesiumbromid unter Bildung von Mesityloxyd und Diacetonalkohol.

β-Acetoxy-isovaleriansäure-nitril $C_7H_{11}O_2N = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus β-Oxy-isovaleriansäure-nitril mit Acetylchlorid (LEMAIRE, *R.* **29**, 62). — Kp_{35}: 115—120°; Kp_{758}: 198—200°. D^{18}: 0,9951. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. n_D: 1,4193 (L., *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 63).

3-Chlor-2-methyl-butanol-(2)-säure-(4), α-Chlor-β-oxy-isovaleriansäure $C_5H_9O_3Cl = (CH_3)_2C(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von unterchloriger Säure in 20 g mit Wasser verriebene und auf $1^1/_2$ Liter verdünnte β.β-Dimethyl-acrylsäure unter Kühlung (PRENTICE, *A.* **292**, 275). — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure α-Chlor-β.β-dimethyl-acrylsäure. Alkoholische Kalilauge erzeugt β.β-Dimethyl-glycidsäure. — $Cu(C_5H_8O_3Cl)_2$ (im Vakuum). Grünlichblaue Tafeln. — $Ca(C_5H_8O_3Cl)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_5H_8O_3Cl)_2 + 2H_2O$. Pulver. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(C_5H_8O_3Cl)_2$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_5H_8O_3Cl)_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

11. ***2-Methyl-butanol-(3)-säure-(4), α-Oxy-β-methyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Aktive α-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Brom-isovaleriansäure mittels Silberoxyds in wäßr. Suspension bei 37° oder mittels n-Kalilauge bei 37° (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* **41**, 2894). Aus l-Valin in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit bei 0° (F., SCH.). — Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Ist in Wasser und in Aceton linksdrehend. — $Zn(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. Wird bei 100° unter 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd wasserfrei. $[\alpha]_D^{20}$: +11,8° (0,1702 g wasserfreies Salz, gelöst in n-Natronlauge zu 7,5396 g).

b) ***Inaktive α-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-isovaleronitril beim Kochen mit dem dreifachen Volumen konz. Salzsäure (LIPP, *A.* **205**, 28). Aus roher α-Chlor-isovaleriansäure beim Erwärmen mit Bariumhydroxyd und Wasser (SCHLEBUSCH, *A.* **141**, 322). Aus α-Brom-isovaleriansäure beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd (CLARK, FITTIG, *A.* **139**, 207; LEY, POPOW, *A.* **174**, 63), beim Kochen mit Kalilauge (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* **193**, 106), beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4891). Aus α-Jod-isovaleriansäure beim Kochen mit Sodalösung (SERNOW, Ж. **32**, 810; *C.* **1901** I, 665). Bei der Reduktion von Isobutyrylameisensäure mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung (WAHL, *C. r.* **132**, 1126). Aus Isobutyrylformaldehyd durch Einw. wäßr.-alkoholischer Natronlauge (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 863). Beim Erhitzen von Isopropyltartronsäure auf 150° (BRUNNER, *M.* **15**, 769). Der Äthylester entsteht neben Diisopropylglykolsäureäthylester aus Oxalsäurediäthylester, Isopropyljodid und Zink; man trennt die beiden Ester durch Kochen mit schwacher Kalilauge, welche nur den α-Oxy-isovaleriansäureester verseift (MARKOWNIKOW, *Z.* **1870**, 517).

Rhombisch bipyramidale (HAUSHOFER, *J.* **1880**, 809; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 393) Krystalle. F: 86° (LEY, POPOW), 85° (WAHL), 83° (LIPP), 82° (SCHMIDT, SACHTLEBEN). Verflüchtigt sich schon unter 100° (CLARK, FITTIG). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (LIPP). — Geht beim Erhitzen auf 200° in Diisopropylglykolid $\begin{matrix} C_3H_7\cdot CH\cdot CO\cdot O \\ O\cdot CO\cdot CH\cdot C_3H_7 \end{matrix}$ (Syst. No. 2759) über (SCHM., SACHTL., *A.* **193**, 112). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isobuttersäure und CO_2 (LEY, POPOW, *A.* **174**, 66), sowie Isobutyraldehyd (LEY, Ж. **9**, 131; *B.* **10**, 231). Liefert beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Isobutyraldehyd (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* **31**, 2110). Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd: DAKIN, *C.* **1908** I, 1161. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140° in Ameisensäure und Isobutyraldehyd (LIPP).

$NaC_5H_9O_3$. Warzige Krusten. Leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol (CLARK, FITTIG, *A.* **139**, 210). — $Cu(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. Hellgrüne Prismen. In kaltem

Wasser sehr wenig löslich, in heißem schwierig (CL., FI.). — $AgC_5H_9O_3$. Federförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (CL., FI.). — $Mg(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Verwachsene Prismen. In Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; in heißem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem (LIPP, *A*. **205**, 31). — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Verwachsene Nadeln. In heißem Wasser leichter löslich als in kaltem; schwer löslich in Alkohol (LIPP; vgl. CLARK, FITTIG). — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Krusten (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A*. **193**, 109). — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Verliert an der Luft $2^1/_2$ Mol. H_2O (LIPP). — $Ba(C_5H_9O_3)_2$. Undeutliche Krystallkrusten (MARKOWNIKOW, *Z*. **1870**, 517). — $Ba(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch (BRUNNER, *M*. **15**, 769). — $Zn(C_5H_9O_3)_2$. Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, auch in der Hitze (CLARK, FITTIG; LIPP). — $Zn(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Blätter. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$, das zweite Mol. H_2O noch nicht bei 100°, schnell bei 150° (LIPP).

α-Äthoxy-isovaleriansäure $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhält den Äthylester aus α-Brom-isovaleriansäureester und Natriumäthylat (DUVILLIER, *C. r.* **86**, 48; *Bl.* [2] **30**, 506). — Die Salze sind in Wasser und besonders in Alkohol löslich. — Zinksalz. Harzig. Löst sich wenig in siedendem Wasser und schmilzt darin; löslich in Äther.

α-Oxy-isovaleriansäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-oxy-isovaleriansaurem Silber und Äthyljodid (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A*. **193**, 110). Durch 12-stündiges Kochen von 100 g α-Oxy-isovaleriansäure, 200 ccm absolutem Alkohol und 50 g entwässertem Kupfersulfat (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am*. **42**, 335). — Kp: 175° (SCH., SA.), Kp: 174—176° (C., H.). Leichter als Wasser (SCH., SA.). In Wasser wenig löslich (SCH., SA.).

α-{[α-Carbäthoxy-äthyl]-oxy}-isovaleriansäure-äthylester, α-Methyl-α'-isopropyl-diglykolsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-äthylester und der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters (JUNGFLEISCH, GODCHOT, *C. r.* **146**, 28). — Flüssig. Kp_{15}: 137—140°. D^{16}: 1,0398. Unlöslich in Wasser.

2-Methyl-butanol-(3)-amid-(4), α-Oxy-isovaleriansäure-amid $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *Darst.* Man läßt die Lösung des α-Oxy-isovaleronitrils in dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Kaliumhydroxyd verdunsten, zieht den Rückstand mit Äther aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Sodalösung (LIPP, *A*. **205**, 27). — Krystalle. F: 104°. Destilliert anscheinend unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther.

N.N'-Bis-[α-oxy-isovaleryl]-harnstoff $C_{11}H_{20}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf α-Oxy-isovaleriansäure-äthylester und Harnstoff in siedendem Alkohol (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am*. **42**, 333). Beim Kochen von α-Oxy-isovalerylcyanamid mit 10%iger Schwefelsäure (C., H.). — Öl. Kp: 277—279°. D^{15}: 1,1922. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, leicht in warmem Wasser, Benzol, schwer in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Alkalien. — $Ag_2C_{11}H_{18}O_5N_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Enthält nach dem Trocknen bei 100° noch $1^1/_2$ Mol. Wasser. — $CuCa(C_{11}H_{18}O_5N_2)_2$. Ultramarinblau. Unlöslich in Wasser, löslich in überschüssiger Kupferchloridlösung.

α-Oxy-isovaleryl-cyanamid $C_6H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf α-Oxy-isovaleriansäure-äthylester und Thioharnstoff in siedendem absolutem Alkohol (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am*. **42**, 339). — Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 216° zu erweichen, schmilzt bei 219°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. — Geht beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure in N.N'-Bis-[α-oxy-isovaleryl]-harnstoff über.

2-Methyl-butanol-(3)-nitril-(4), α-Oxy-isovaleriansäure-nitril, α-Oxy-isovaleronitril, Isobutyraldehyd-cyanhydrin $C_5H_9ON = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus reinem Isobutyraldehyd mit absoluter Blausäure (LIPP, *A*. **205**, 24), zweckmäßig unter Zusatz von 1—2 Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat oder Kaliumcyanid (ULTÉE, *R*. **28**, 252). — Öl. Bleibt bei —17° flüssig (L.). Kp_{22}: 106—106,5° (U.). D_0^0: 0,95612 (L.); D^{16}: 0,9453 (U.). Löslich in ca. 5 Vol. Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (L.). n_D^{16}: 1,42215 (U.). — Zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Blausäure und Isobutyraldehyd (L.). Löst sich leicht in rauchender Salzsäure unter Bildung von α-Oxy-isovaleriansäure-amid (L.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure α-Oxy-isovaleriansäure (L.). Gibt mit Phosphorpentoxyd β.β-Dimethyl-acrylsäure-nitril (HENRY, *C*. **1898** II, 662).

α-Acetoxy-isovaleriansäure-nitril $C_7H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-isovaleriansäure-nitril mit Acetylchlorid (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 245). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 192—193° (HENRY, *C*. **1898** II, 661); Kp_{762}: 189°; Kp_{737}: 187° (C.). D^{19}: 0,9745 (H.). Sehr wenig löslich in Wasser (C.).

2-Methyl-butanthiol-(3)-säure-(4), α-Mercapto-isovaleriansäure, α-Sulfhydryl-isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure und alkoholischer Kaliumhydrosulfid-Lösung (DUVILLIER, *C. r.* **86**, 49; *Bl.* [2] **30**, 507). — Zähe Flüssigkeit. Wenig löslich selbst in heißem Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther.

Diisobutylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Thio-diisovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_4S = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Brom-isovaleriansäure-äthylester mit alkoholischem Schwefelkalium und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge (LOVÉN, *J. pr.* [2] **33**, 113). — Krystalle. Schmilzt in heißem Wasser. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser.

Diisobutylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Sulfon-diisovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_6S = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot SO_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von α.α'-Thio-diisovaleriansäure mit Kaliumpermanganat (LOVÉN, *J. pr.* [2] **33**, 114). Der Diäthylester wird gebildet, wenn man eine alkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat mit 1 Mol.-Gew. Sulfondiessigsäurediäthylester $SO_2(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ und sofort mit 2 Mol.-Gew. Isopropyljodid versetzt und das Gemenge auf 120° erhitzt; man verseift den Ester mit Barytwasser. — Flüssig. — $BaC_{10}H_{16}O_6S + 7H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Diisobutyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Dithio-diisovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_4S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, wenn man α-Brom-isovaleriansäure-äthylester mit Natriumthiosulfat in wäßr.-alkoholischer Lösung erwärmt und die erhaltene Lösung in Gegenwart von Kaliumdicarbonat elektrolysiert; man verseift den Ester durch Erhitzen mit Salzsäure (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1054). — Viscose Masse.

α-Rhodan-isovaleriansäure-methylester $C_7H_{11}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-methylester durch Kochen mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung (WHEELER, BARNES, BUELL, *Am.* **24**, 81). — Kp_{23}: 119—121,5°.

α-Rhodan-isovaleriansäure-äthylester $C_8H_{13}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-äthylester durch Kochen mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung (WHEELER, BARNES, BUELL, *Am.* **24**, 81). — Kp_{19}: 126—128°.

Diisobutyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, α.α'-Dithio-diisovaleriansäure-diäthylester $C_{14}H_{26}O_4S_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Siehe oben Diisobutyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure. — Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 173° (PRICE, TWISS, *Soc.* **95**, 1054).

α-Rhodan-isovaleriansäure-isobutylester $C_{10}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-isobutylester mit Rhodankalium in Alkohol (WHEELER, BARNES, BUELL, *Am.* **24**, 81). — Flüssig. Kp_{19}: 145—147°.

α-Rhodan-isovaleriansäure-isoamylester $C_{11}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-isoamylester mit Rhodankalium in Alkohol (WHEELER, BARNES, BUELL, *Am.* **24**, 81). — Kp_{14}: 151—152°.

12. ***2.2-Dimethyl-propanol-(3)-säure-(1), α-Oxy-β-methyl-propan-β-carbonsäure, Oxy-trimethylessigsäure, α.α-Dimethyl-hydracrylsäure, Oxypivalinsäure*** $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-propanol-(3)-al-(1) durch wäßr. oder alkoholisches Kali, neben 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (WESSELY, *M.* **22**, 66). Bei der Oxydation des 2.2-Dimethyl-propandiols-(1.3) mittels Kaliumpermanganats (W., *M.* **21**, 222). Durch Erhitzen von Oxypivalinsäurenitril mit Salzsäure (BÖHM, *M.* **27**, 949). Der Äthylester entsteht aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Polyoxymethylen mit Zink in Benzol; man verseift ihn mit Kalilauge (BLAISE, *C. r.* **134**, 552; BL., MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 111, 113).

Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 125° (W., *M.* **22**, 68), 124° (BL., M., *Bl.* [3] **31**, 115). Ist unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig (FRANKE, KOHN, *M.* **25**, 869 Anm.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Petroläther (M., *Bl.* [3] **31**, 119). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,39\times 10^{-5}$ (M., *Bl.* [3] **31**, 120). — Zersetzt sich zwischen 220° und 270° völlig, zum geringeren Teil in Formaldehyd und Isobuttersäure, zum größeren Teil in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Isobutylen (BL., M., *Bl.* [3] **31**, 316). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung Dimethylmalonsäure (W., *M.* **21**, 225). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Dimethylmalonsäure und Isobutyraldehyd (M., *Bl.* [3] **31**, 119; BL., M., *Bl.* [3] **31**, 168). Gibt, mit Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, Brompivalinsäure (KOHN, A. SCHMIDT, *M.* **28**, 1056). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Oxypivalinsäure 2 Mol.-Gew. Phosphorpenta-

bromid einwirken und zersetzt man die Reaktionsmasse dann mit Wasser, so erhält man Brompivalinsäure und das Phosphorsäurederivat der Oxypivalinsäure $HO\cdot PO(O\cdot CH_2\cdot C[CH_3]_2\cdot CO_2H)_2$ (BL., M., *Bl.* [3] **31**, 155). Oxypivalinsäure gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor Jodpivalinsäure (K., SCHM.). Oxypivalinsäure geht unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel — Erhitzen im Ölbade auf 200°, mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, mit konz. Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° — in ein Gemisch von Anhydroverbindungen der Konstitution $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O[CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O]_n\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ über (BL., M., *Bl.* [3] **31**, 308).

$NH_4C_5H_9O_3$. Blättchen (aus Alkohol) (M., *Bl.* [3] **31**, 121). — $NaC_5H_9O_3$ (M., *Bl.* [3] **31**, 121). — $KC_5H_9O_3$. Krystalle. F: 234° (M., *Bl.* [3] **31**, 120). — $Ca(C_5H_9O_3)_2$ (BÖHM, *M.* **27**, 949). — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in Alkohol (M., *Bl.* [3] **31**, 121).

Äthoxy-pivalinsäure $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Oxypivalinsäureäthylester mit Natrium und Äthyljodid in Gegenwart von Äther neben Oxypivaloyl-oxypivalinsäureäthylester; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 126, 127). — Kp_{22}: 123°. Unlöslich in Wasser. — $KC_7H_{13}O_3$. Zerfließliche Krystalle (aus Aceton + Methylalkohol). F: 255°. Leicht löslich.

Acetoxy-pivalinsäure $C_7H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxypivalinsäure und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 125). — Krystalle (aus Petroläther). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol und den meisten anderen Lösungsmitteln. — $Ca(C_7H_{11}O_4)_2$. Krystalle. F: 260° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

Phosphorsäurederivat der Oxypivalinsäure $C_{10}H_{19}O_8P = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 1 Mol.-Gew. Oxypivalinsäure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentabromid und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser; gleichzeitig entsteht Brompivalinsäure (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 156). Der Ester entsteht aus Oxypivalinsäureester und Phosphorpentabromid als Nebenprodukt neben Brompivalinsäureester; man verseift den Ester mit Kalilauge (BLAISE, *C. r.* **134**, 1114). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Essigester). Schmilzt wasserhaltig bei 110—120°, wasserfrei bei 148° (B., M.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Methylalkohol (B., M.). Wird zwischen 100° und 110° wasserfrei (B., M.). Ist beständig gegen heiße konz. wäßr. Kalilauge und 50%ige Schwefelsäure (B., M.). — $K_3C_{10}H_{16}O_8P + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (B., M.).

Oxy-pivalinsäure-methylester $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxypivalinsäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 122). — Kp_{740}: 177—178°. D_4^{20}: 1,0365.

Acetoxy-pivalinsäure-methylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxypivalinsäuremethylester mit Acetylchlorid (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 126). — Kp_{737}: 191—192°. D_4^{20}: 1,0338.

Oxy-pivalinsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Polyoxymethylen, α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Zink in Benzol (BLAISE, *C. r.* **134**, 552; B., MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 111); als Nebenprodukte entstehen Isobutyrylisobuttersäureäthylester, Tetramethylbernsteinsäuretetraäthylester und β-Oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäuretetraäthylester (B., M., *Bl.* [3] **31**, 115). Oxypivalinsäureäthylester bildet sich ferner durch Esterifizierung der reinen Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (M., *Bl.* [3] **31**, 122). — Farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit. Kp_{750}: 188°; Kp_{40}: 103°; Kp_{16}: 84—86°; D_4^{20}: 0,9985 (M., *Bl.* [3] **31**, 122). — Liefert bei der gemäßigten Oxydation mit Chromsäure Dimethylmalonsäuremonoäthylester, Formylisobuttersäureäthylester $OHC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und Dimethylmalonyloxypivalinsäurediäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (B., M., *Bl.* [3] **31**, 161). Gibt mit Phosphorpentoxyd in Gegenwart von Benzol infolge Wanderung der einen Methylgruppe ein Gemisch von viel Tiglinsäureäthylester mit etwas Angelicasäureäthylester; als Nebenprodukte entstehen infolge partieller Verseifung des Tiglin- und Oxypivalinsäureesters durch die Phosphorsäure Äthylen, Tiglinsäure und Penta-[oxypivaloyl]-oxypivalinsäure (S. 332) (B., COURTOT, *C. r.* **141**, 725; *Bl.* [3] **35**, 589). Oxypivalinsäure liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid ein Gemisch von 2.2-Dimethylpentandiol-(1.3) und 2.2-Dimethyl-3-äthyl-pentandiol-(1.3) (LETELLIER, *C. r.* **146**, 344).

Äthoxy-pivalinsäure-äthylester $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizierung der Äthoxypivalinsäure (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 128). Aus Oxypivalinsäureäthylester durch Einw. von Äthyljodid und Natrium in Gegenwart von Äther (M.). — Flüssig. Kp_{22}: 75°.

Acetoxy-pivalinsäure-äthylester $C_9H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxypivalinsäureäthylester und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 125). — Flüssig. Kp_{750}: 202°; Kp_{16}: 94°. D_4^{20}: 1,0100.

[α-Carbäthoxy-isobutyryl]-oxypivalinsäure-äthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Oxypivalinsäureäthylester durch Chromsäure, neben Dimethylmalonsäuremonoäthylester und Formylisobuttersäureäthylester (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 163). — Kp_{18}: 156—157°.

Phosphorsäurederivat des Oxypivalinsäureäthylesters $C_{14}H_{27}O_8P = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Phosphorpentabromid auf Oxypivalinsäureäthylester (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 159). — Flüssig. Nicht unzersetzt siedend. Löslich in Kaliumdicarbonatlösung. — Liefert bei der Verseifung die Säure $HO\cdot PO[O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$ (S. 331).

Mono-[oxypivalinsäureester] des 2.2-Dimethyl-propandiols-(1.3) $C_{10}H_{20}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von Formisobutyraldol (Bd. I, S. 833) mittels Äthylmagnesiumjodids in Äther (FRANKE, KOHN, *M.* **25**, 866). — Krystalle (aus Petroläther). F: 51°. Kp: 260°; Kp_{10}: 156°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt bei der Verseifung mit Kalilauge Oxypivalinsäure und 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3).

Oxypivaloyl-oxypivalinsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid und Natrium auf Oxypivalinsäureäthylester in ätherischer Lösung, neben Äthoxypivalinsäureäthylester (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 129). — Kp_{27}: 154°.

Penta-[oxypivaloyl]-oxypivalinsäure $C_{30}H_{50}O_{12} = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O]_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* Durch Ausziehen des aus der Oxypivalinsäure durch Einw. wasserentziehender Mittel entstehenden Gemisches von Anhydroverbindungen mit Äther (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 310). — Nadeln (aus Phenol). Erweicht bei 158°, schmilzt bei 165°. Nahezu völlig unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Eisessig und siedender Ameisensäure, am besten in heißem Phenol. — Zersetzt Bicarbonate unter Bildung unlöslicher Salze. Durch Kalilauge wird Oxypivalinsäure regeneriert.

Acetoxy-pivalinsäure-chlorid $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus Acetoxypivalinsäure und Thionylchlorid (BLAISE, HERMAN, *C. r.* **146**, 480; *A. ch.* [8] **17**, 373). — Kp_{13}: 84°. — Kondensiert sich mit Äthylzinkjodid zu Äthyl-[acetoxy-tert.-butyl]-keton $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_2H_5$.

2.2-Dimethyl-propanol-(3)-nitril-(1), α.α-Dimethyl-hydracrylsäure-nitril, Oxypivalinsäure-nitril $C_5H_9ON = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Bei der Destillation des Formisobutyraldol-oxims (Bd. I, S. 834) (BÖHM, *M.* **27**, 948). — Farbloses Öl. Kp_{11}: 97°. Färbt sich an der Luft. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dimethylmalonsäuremononitril. Gibt beim Kochen mit 15%iger Salzsäure Oxypivalinsäure.

Acetoxy-pivalinsäure-nitril $C_7H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Formisobutyraldol-oxim und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (BÖHM, *M.* **27**, 951). — Farbloses Öl. Kp_{11}: 91,5°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dimethylmalonsäuremononitril. Liefert bei der Verseifung Oxypivalinsäure.

6. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_3$.

1. ***Hexanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-pentan-α-carbonsäure, α-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Bromcapronsäure mit Sodalösung; man säuert das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure an, isoliert die Säure durch Ausschütteln mit Äther und kocht sie mit Wasser, um flüchtige Beimengungen zu entfernen; dann bindet man die Säure an Baryt und krystallisiert das Bariumsalz um (JELISSAFOW, Ж. **12**, 367; *C.* **1881**, 23; vgl. LEY, Ж. **9**, 139). Aus α-Amino-capronsäure und salpetriger Säure (E. SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* **17**, 524; *B.* **24**, 673). — Strahlig oder kugelförmig vereinigte Nadeln. F: 60—62° (J., Ж. **12**, 369). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen (J.). Sublimiert bei längerem Erhitzen auf 100° zum Teil; der Rest verwandelt sich in eine (nicht rein erhaltene) Anhydroverbindung (J.). Wird α-Oxy-capronsäure destilliert, so entstehen n-Valeraldehyd, Hexen-(2)-säure-(1) und anscheinend auch Hexen-(3)-säure-(1), sowie eine bei 65° schmelzende Anhydroverbindung der α-Oxy-capronsäure (BLAISE, *C. r.* **138**, 698; *Bl.* [3] **31**, 489). α-Oxy-capronsäure wird von Chromsäuregemisch zu Kohlendioxyd, n-Valeraldehyd und n-Valeriansäure oxydiert (L.). — $Cu(C_6H_{11}O_3)_2$. Mikroskopische grüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (J.). — $AgC_6H_{11}O_3$. Krystalldrusen (aus kochendem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in verdünntem Alkohol (J.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Ähnelt in Form und Eigenschaften dem Bariumsalz (J.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Blättchen. Löslich in 110 Tln. Wasser von 16°, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol (J.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUVILLIER, *Bl.* [3] **6**, 92). — $Mg(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol (J.).

— $Zn(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln (J.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus kochendem verdünntem Alkohol) (J.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (JELISSAFOW, Ж. **12**, 372). — Flüssig. Leichter als Wasser.

Amid $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxy-capronsäureäthylester mit konz. wäßr. Ammoniak (JELISSAFOW, Ж. **12**, 372). — Blättchen. F: 140° bis 142°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Äther.

2. ***Hexanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α.β-Hexensäure bei 20—25-stündigem Kochen von β.γ-Hexensäure mit 20 Vol. Natronlauge von 10% (FITTIG, BAKER, *A.* **283**, 117). Beim Kochen von α.β-Hexensäure mit Natronlauge (F., B., *A.* **283**, 126). Bei 1—2-stündigem Kochen von β-Brom-capronsäure mit Wasser; man destilliert flüchtige Produkte mit Wasserdampf über, extrahiert den Rückstand mit Äther und reinigt die Säure in Form des Bariumsalzes (F., B., *A.* **283**, 124). — Öl. Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge α.β-Hexensäure. — $AgC_6H_{11}O_3$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol.

4.4.5-Trichlor-hexanol-(3)-säure-(1), γ.γ.δ-Trichlor-β-oxy-n-capronsäure $C_6H_9O_3Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Butyrchloralhydrat mit Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade (RIEDEL, STRAUBE, *A.* **367**, 44). — Sechsseitige Blättchen (aus Benzol), vierseitige Prismen (aus Wasser). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Liefert mit Phosphorpentachlorid das Chlorid der 4.4.5-Trichlor-hexen-(2)-säure-(1). Das Natriumsalz gibt mit Essigsäureanhydrid 4.4.5-Trichlor-hexen-(2)-säure-(1). — $NaC_6H_8O_3Cl_3 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 91°. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Methylester $C_7H_{11}O_3Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der γ.γ.δ-Trichlor-β-oxy-capronsäure durch Erwärmen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (RIEDEL, STRAUBE, *A.* **367**, 45). — Dickes Öl. Kp_{12}: 150°.

Äthylester $C_8H_{13}O_3Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (RIEDEL, STRAUBE, *A.* **367**, 46). — Vierseitige Blättchen. Kp_{13}: 138°.

3. ***Hexanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-pentan-α-carbonsäure, γ-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* γ-Oxy-n-capronsäure bezw. ihr Lacton, das γ-Caprolacton (Syst. No. 2459) entsteht: aus γ-Brom-n-capronsäure beim Kochen mit Wasser oder durch Stehen mit Sodalösung (FITTIG, *A.* **200**, 51; F., HJELT, *A.* **208**, 67); aus γ-Brom-n-capronsäure mit alkoholischem oder wäßr. Ammoniak (F., H., *A.* **208**, 71); durch Erhitzen von Hydrosorbinsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit 5 Tln. eines Gemisches gleicher Volume konz. Schwefelsäure und Wasser, Verdünnen mit Wasser, Aufkochen und Ausäthern (F., *B.* **16**, 373; F., DUBOIS, *A.* **256**, 134); bei der Destillation von γ-Äthylparaconsäure

$$\underset{O\text{——————}CO}{C_2H_5 \cdot \dot{C}H \cdot CH(CO_2H) \cdot \dot{C}H_2}$$

, neben Hydrosorbinsäure (F., DELISLE, *A.* **255**, 61); aus d-Glykonsäure (KILIANI, KLEEMANN, *B.* **17**, 1300), l-Mannonsäure (KI., *B.* **20**, 339), d-Galactonsäure (KI., *B.* **18**, 1555) bezw. den Lactonen dieser Säuren durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor; beim Behandeln von Metasaccharin (Syst. No. 2548) mit Jodwasserstoffsäure (KI., *B.* **18**, 642).

Die Salze der γ-Oxy-capronsäure entstehen durch Kochen des γ-Caprolactons mit Alkali- oder Erdalkalilösungen (FITTIG, HJELT, *A.* **208**, 68). — Die wäßr. Lösung der freien Säure liefert beim Erwärmen γ-Caprolacton (H., *B.* **15**, 617). — $NH_4C_6H_{11}O_3$. Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 90° (F., DUB., *A.* **256**, 155). — $AgC_6H_{11}O_3$. Farbloser Niederschlag (F., LANDSBERG, *A.* **200**, 53). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Glasartig, zerfließt an der Luft (F., L., *A.* **200**, 53). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Zerfließliches Gummi. Leicht löslich in absolutem Alkohol (F., H., *A.* **208**, 68).

Amid $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder

$$\underset{O\text{————}C(OH) \cdot NH_2}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H_2}$$

. *B.* Aus γ-Caprolacton durch Erwärmen mit absolut alkoholischem Ammoniak auf 100° oder durch Schütteln mit wäßr. Ammoniak (FITTIG, DUBOIS, *A.* **256**, 152). — Äußerst zerfließliche Prismen (aus warmem Chloroform). F: 74°. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff.

4. ***Hexanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das δ-Caprolacton (Syst. No. 2459) entsteht: aus γ-Aceto-buttersäure durch Natriumamalgam (FITTIG, WOLFF, *A.* **216**, 134); aus dem Hydrobromid der γ.δ-Hexensäure beim Kochen mit Wasser (FICHTER, LANGGUTH, *B.* **30**, 2052).

Salze der δ-Oxy-capronsäure entstehen beim Kochen von δ-Caprolacton mit Barytwasser oder einer wäßr. Lösung von kohlensauren Alkalien (FITTIG, W., *A.* **216**, 135). Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt in wäßr. Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in Wasser und Lacton. Doch ist diese Umwandlung selbst bei 100° unvollständig (FITTIG, W.). — $AgC_6H_{11}O_3$. Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, die beim Absaugen langsam krystallinisch wird (FITTIG, W.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 110°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, absolutem Alkohol (FITTIG, W.).

5. ***2-Methyl-pentanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-pentan-β-carbonsäure, α-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

2-Methyl-pentanol-(2)-nitril-(1), α-Oxy-α-methyl-valeronitril, Methyl-propyl-keton-cyanhydrin $C_6H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Methylpropylketon und Blausäure unter Zusatz einiger Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 7). — Flüssig. Kp_{21}: 100°; D^{19}: 0,9166; n_D^{19}: 1,42065 (U., *B.* **39**, 1858); D^{13}: 0,9166; n_D^{13}: 1,42585 (U., *R.* **28**, 13).

6. ***2-Methyl-pentanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-pentan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Propionaldol mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat-Lösung in schwach saurer Lösung, neben Propionsäure; man destilliert mit Wasserdampf, neutralisiert den Rückstand mit Pottasche, dampft ein, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und äthert die Säure aus (THALBERG, *M.* **19**, 158). Beim Behandeln von α-Propionyl-propionsäure-äthylester in wäßr.-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* **20**, 1321). Der Äthylester entsteht durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von α-Brom-propionsäureester und Propionaldehyd und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Wasser; man verseift den Ester mit Barytwasser (ASTACHOW, REFORMATSKI, Ж. **33**, 239; *C.* **1901** II, 30). — Sirup. In Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser schwer löslich (A., R.). — Gibt bei der Oxydation Diäthylketon (TH.). Wird bei Einw. von P_2I_4 und etwas Wasser zu Methylpropylessigsäure reduziert (H., W.). — $NaC_6H_{11}O_3$. Blättchen (aus Alkohol) (H., W.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (TH.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp: 213—215° (ASTACHOW, REFORMATSKI, Ж. **33**, 239; *C.* **1901** II, 30).

7. ***2-Methyl-pentanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-pentan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure bezw. ihr Lacton, das α-Methyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2459), entsteht: aus 2-Methyl-pentanon-(4)-säure-(1) durch Natriumamalgam (FITTIG, GOTTSTEIN, *A.* **216**, 32); beim Erhitzen von α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure mit konz. Schwefelsäure (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 828); beim Erhitzen von α-Propyl-acrylsäure mit konz. Schwefelsäure, neben Methylpropylketon (BL., LU., *Bl.* [3] **33**, 820); beim Kochen von Saccharin (Syst. No. **2548**) mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (KILIANI, *A.* **218**, 371; LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* **16**, 1822); beim Kochen von Isosaccharin (Syst. No. **2548**) mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (KILIANI, *B.* **18**, 632).

Das Bariumsalz der γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure entsteht durch Kochen von α-Methyl-γ-valerolacton mit Barytwasser (F., G.). Die freie Säure verwandelt sich schon bei Zimmertemperatur wieder in das Lacton (F., G.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 60°). Amorph. Leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol (F., G.). Die heiße Lösung wird durch Kohlendioxyd unter Bildung des Lactons zersetzt (KILIANI, *A.* **218**, 372).

Hydrazid $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ oder

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \text{———————} O \\ \quad\quad\quad\quad CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH) \cdot NH \cdot NH_2 \end{array}$$

B. Aus α-Methyl-γ-valerolacton und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (BLAISE, LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 821). — F: 115°. Sehr wenig löslich in absolutem Essigester.

8. ***2-Methylol-pentansäure-(1), α-Oxy-pentan-β-carbonsäure, α-Propyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester

entsteht durch Kondensation von α-Brom-n-valeriansäure-äthylester mit Polyoxymethylen in Gegenwart von Zink und Benzol; man verseift den Ester (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 645, 646). — Zähe Flüssigkeit. Erstarrt bei —40° noch nicht. Schwer löslich in Wasser. — $KC_6H_{11}O_3$. Blättchen (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Propylhydracrylsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 646). Vgl. ferner die Bildung der Säure. — Flüssig. Kp_{18}: 117°.

9. ***2-Methyl-pentanol-(2)-säure-(5), γ-Oxy-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ-methyl-n-valeriansäure, γ-Oxy-isobutylessigsäure, γ-Oxy-isocapronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das γ.γ-Dimethyl-butyrolacton (Isocaprolacton, Syst. No. 2459) entsteht: aus Bernsteinsäuredichlorid mit Zinkdimethyl (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 650); bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von Malonsäure und Isobutyraldehyd (β-Oxy-isocapronsäure) (BRAUN, *M.* **17**, 213); aus Brenzterebinsäure beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt oder bei Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure (FITTIG, GEISLER, *A.* **208**, 43); aus Brenzterebinsäure durch Kochen mit 33%iger Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **81**, 257; vgl. BLAISE, COURTOT, *C. r.* **139**, 292; *Bl.* [3] **35**, 155); aus 2-Methyl-pentandiol-(2.5) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (FRANKE, M. KOHN, *M.* **28**, 1009); aus Isocapronsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (FI., BREDT, *A.* **208**, 59; NOYES, *Am. Soc.* **23**, 394); aus α.α-Dimethyl-glutarsäure beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure (TIEMANN, *B.* **29**, 3021); aus α.α-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Chloroform, neben Brenzterebinsäure (DESFONTAINES, *C. r.* **134**, 294); aus β-Jod-α.α-dimethyl-glutarsäure beim Kochen der Lösung ihres Natriumsalzes, neben Brenzterebinsäure (BLAISE, *C. r.* **136**, 1464; *Bl.* [3] **29**, 1035; BL., COURTOT, *C. r.* **139**, 292; *Bl.* [3] **35**, 151); aus Terebinsäure bei langsamer Destillation, neben Brenzterebinsäure (FI., BREDT, *A.* **200**, 58, 259); aus Terebinsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (2 Tle. konz. Schwefelsäure, 1 Tl. Wasser) (H. ERDMANN, *A.* **228**, 181); aus γ.γ-Dimethyl-itaconsäure $(CH_3)_2C:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 190° oder mit 20%iger Schwefelsäure auf 175° (SSEMENOW, *Ж.* **30**, 1003; *C.* **1899** I, 780); aus Dimethylcitraconsäureanhydrid (Isopropylmaleinsäureanhydrid) beim Erhitzen mit Wasser auf 190° (SSEMENOW, *Ж.* **30**, 1003; *C.* **1899** I, 780); aus Dimethylaticonsäure $CH_2:C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ beim Kochen mit Wasser (FI., PETKOW, *A.* **304**, 216); aus Lävulinsäureäthylester durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure und Destillieren des Zersetzungsprodukts unter vermindertem Druck (JONES, TATTERSALL, *Soc.* **85**, 1692).

Das Bariumsalz der γ-Oxy-isocapronsäure entsteht aus ihrem Lacton durch Kochen mit Barytwasser (FI., BREDT, *A.* **200**, 63), das Calciumsalz mittels Kalkwassers (FRANKE, KOHN, *M.* **28**, 1010). Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des Bariumsalzes in einer Kältemischung mit Salzsäure und sofortiges Ausäthern (FI., BREDT, *A.* **208**, 57).

Sehr unbeständige Krystalle. Schmilzt nicht bei Zimmertemperatur (FI., BREDT, *A.* **208**, 57). Zerfällt beim Erwärmen rasch, im Exsiccator bei Zimmertemperatur langsam in Wasser und Isocaprolacton (FI., BREDT, *A.* **208**, 57). Zersetzt sich in wäßr. Lösung beim Kochen rasch in gleichem Sinne (FI., BREDT, *A.* **208**, 57; FI., *A.* **208**, 113).

$NH_4C_6H_{11}O_3$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 127° (STRÖM, *J. pr.* [2] **48**, 222). — $AgC_6H_{11}O_3$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (FI., BREDT, *A.* **208**, 56). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Lamellen (FRANKE, KOHN). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). In Wasser leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol fast unlöslich (FI., BREDT, *A.* **200**, 63).

2-Methyl-pentanol-(2)-amid-(5) $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Stehen von Isocaprolacton mit wäßr. bei 0° gesättigtem Ammoniak (STRÖM, *J. pr.* [2] **48**, 220). — Blätter (aus Chloroform), Tafeln (aus Wasser). F: 101°. Zerfällt oberhalb 140° in NH_3 und Isocaprolacton. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Chloroform, fast unlöslich in kaltem Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

10. ***2-Methyl-pentanol-(3)-säure-(5), β-Oxy-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-γ-methyl-n-valeriansäure, β-Oxy-isobutylessigsäure, β-Oxy-isocapronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Isobutyraldehyd, Malonsäure und Eisessig unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid unter einem Überdruck von 760 mm auf 100°, destilliert im Vakuum bis 100° ab und verjagt flüchtige Nebenprodukte mit Wasserdampf (BRAUN, *M.* **17**, 210). — Dickflüssig. Kp_{35}: 165—166°; Kp_{43}: 173—175° (WOGRINZ, *M.* **24**, 250). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (B.). — Gibt bei der Destillation 2-Methyl-penten-(2)-säure-(5), 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5) und Isocaprolacton (B.). — $AgC_6H_{11}O_3$. Krystalle (aus Wasser) (B.).

11. ***2-Methyl-pentanol-(4)-säure-(5), α-Oxy-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-methyl-n-valeriansäure, α-Oxy-isobutylessigsäure, α-Oxy-isocapronsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende α-Oxy-isobutylessigsäure, linksdrehende Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. E. SCHULZE, LIKIERNIK, *B.* **24**, 673; *H.* **17**, 523. — *B.* Aus aktivem Leucin verschiedener Herkunft durch Einw. von salpetriger Säure (STRECKER, *A.* **68**, 55; WAAGE, *A.* **118**, 297; E. SCH., L., *H.* **17**, 523; GMELIN, *H.* **18**, 29; RÖHMANN, *B.* **30**, 1981). — *Darst.* Man behandelt Leucin, gelöst in (ca. 1 Mol.-Gew.) verdünnter Schwefelsäure, mit Natriumnitrit (1 Mol.-Gew.) in der Kälte; nach Beendigung der Reaktion isoliert man die Säure durch Ausäthern und reinigt sie durch Darstellung ihres schwerlöslichen Kupfersalzes (GM., *H.* **18**, 29; RÖ., *B.* **30**, 1981). Auch das Zinksalz kann zur Reindarstellung dienen (WAAGE, *A.* **118**, 297). — Säulen oder Nadeln. F: 72,5° (GM.), 73° (WA.), 78° (RÖ.). Sublimiert schon unter 100° (WA.). In Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich (WA.). Höchstwert der beobachteten Drehung (vgl. GM., *H.* **18**, 30; RÖ.): $[\alpha]_D$ = −10° 48′ (2,7284 g gelöst in Wasser zu 22,42 ccm). — Beim Erhitzen auf 225° und auch bei längerem Erwärmen auf 100° entsteht eine sirupförmige, in kaltem Wasser anscheinend unlösliche Anhydroverbindung (WA.). Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd: DAKIN, *C.* **1908** I, 1161. Bei 6-stündigem Erhitzen mit gelbem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° entsteht Isobutylessigsäure (GM.).

$Cu(C_6H_{11}O_3)_2$. Schwach blau gefärbte Schüppchen (aus Alkohol). In kochendem Wasser schwer löslich (WA.). — $AgC_6H_{11}O_3$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser (WA.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ (GM.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). In warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich (WA.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). 1 Tl. löst sich bei ca. 19° in 291,5—297 Tln. Wasser, bei 100° in 197—199 Tln. (GM.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Schuppen (aus kochendem Alkohol) (WAAGE; KÖRNER, MENOZZI, *G.* **13**, 356). 1 Tl. löst sich in 300 Tln. Wasser bei 16° und in 204 Tln. kochendem Wasser, viel leichter in kochendem Alkohol (WA.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **13**, 356). — $Co(C_6H_{11}O_3)_2$. Blaßrote oder fast weiße Krusten. Wenig löslich in Wasser (THUDICHUM, *J.* **1861**, 781).

b) ***Inaktive α-Oxy-isobutylessigsäure, inaktive Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isovaleraldehydcyanhydrin und rauchender Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* **7**, 1109). Aus α-Chlor-isobutylessigsäure-äthylester durch Kochen mit Barytwasser (JOCHEM, *H.* **31**, 130). Aus α-Brom-isobutylessigsäure beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4891). Aus α-Amino-isobutylessigsäure (inaktivem Leucin) und salpetriger Säure (SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* **17**, 522). Der Äthylester entsteht durch Behandlung des α-Oximino-isobutylessigsäureesters mit Natriumamalgam in saurer Flüssigkeit neben α-Amino-isobutylessigsäureester; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1180). α-Oxy-isobutylessigsäure bildet sich auch beim Erhitzen von Isobutyltartronsäure auf ca. 180° (GUTHZEIT, *A.* **209**, 239). — Blätter. F: 74° (RÖHMANN, *B.* **30**, 1981), 67—70° (JO.), 56° (GU.; BOU., LO.), 54—55° (LEY, Ж. **9**, 136; *B.* **10**, 231), 54,5° (SCHU., LI.). In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich (ER., SI.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Kohlendioxyd, Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure oxydiert (LEY, Ж. **9**, 137). — Kupfersalz. Krystalle (aus Alkohol). In Wasser sehr wenig löslich (LEY). — Silbersalz. Nadeln (LEY). — Calciumsalz. Prismen. Ziemlich schwer löslich (FI., ZE.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ (GU.; JO.). Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,121 Tle. Salz (GUTHZEIT).

Äthylester $C_8H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{10}: 82°; D_4^0: 0,9832 (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1180).

2-Methyl-pentanol-(4)-nitril-(5), α-Oxy-isobutylessigsäure-nitril, Isovaleraldehyd-cyanhydrin $C_6H_{11}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* **7**, 1109). — Öl. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther mischbar. — Zerfällt beim Erhitzen in Isovaleraldehyd und Blausäure. Gibt an Kalilauge Blausäure ab. Wird von rauchender Salzsäure zu α-Oxy-isobutylessigsäure verseift.

α-Acetoxy-isobutylessigsäure-nitril $C_8H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-isobutylessigsäure-nitril mit Acetylchlorid (HENRY, *C.* **1898** II, 662). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 204°. D^{19}: 0,960.

2-Methyl-pentanol-(4)-amidoxim-(5), α-Oxy-isobutylacetamidoxim $C_6H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd-cyanhydrin mit berechneten Mengen Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in konz. wäßr. Lösungen (H. SCHIFF, *A.* **321**, 369). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 176,5° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Äther. — $HO\cdot Cu\cdot C_6H_{13}O_2N_2$. Grün.

12. ***3-Methyl-pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-methyl-butan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure, β-Methyl-β-äthyl-milchsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyläthylbrenztraubensäure in Wasser mittels Natriumamalgams unter Einleiten von Kohlendioxyd (MEBUS, *M.* **26**, 493). — Hygroskopische Krystalle. Schmilzt bei Handwärme. — $AgC_6H_{11}O_3$. Krystalle. — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen.

13. ***3-Methyl-pentanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-β-methyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure, β-Methyl-β-äthyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 20 g Methyläthylallylcarbinol mit $2^1/_2$%iger Lösung von 83 g Kaliumpermanganat (POKROWSKI, Ж. **32**, 65; *C.* **1900 I**, 1069; *J. pr.* [2] **62**, 301). — Flüssig. — $AgC_6H_{11}O_3$. Wärzchen. In Wasser schwer löslich. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nicht krystallisiert erhalten. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Nicht krystallisierend. — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch.

14. ***3-Methyl-pentanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-β-methyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das β-Methyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2459) entsteht: durch Reduktion der β-Methyl-lävulinsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Erwärmen (FITTIG, GOTTSTEIN, *A.* **216**, 36; BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 335); aus β-Methyl-α.β-pentensäure durch Kochen mit 62%-iger Schwefelsäure (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4712).

Hydrazid $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ oder

$CH_3\cdot CH$———O

$CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Methyl-γ-valerolacton und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (BLAISE, LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 792). — F: 96—97°.

15. ***3-Methylol-pentansäure-(1), γ-[Oxymethyl]-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-äthyl-buttersäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das β-Äthyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) entsteht aus Äthylbernsteinsäureanhydrid mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung in geringer Ausbeute (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1204). — $AgC_6H_{11}O_3$. Sehr lichtempfindliche Nädelchen. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Glasige Masse.

16. ***3-Methylsäure-pentanol-(1), α-Oxy-pentan-γ-carbonsäure, γ-Oxy-α-äthyl-buttersäure*** $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht α-Äthyl-α-[β-oxy-äthyl]-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [dargestellt durch 25—30-stündiges Kochen von 40 g Äthylacetessigester, 20,4 g Äthylenchlorhydrin und einer Lösung von 5,8 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol] mit konz. Barytwasser und destilliert das mit Schwefelsäure freigemachte und durch Äther gesammelte Produkt; bei 214—218° geht α-Äthyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) über (FITTIG, CHANLAROW, *A.* **226**, 337). Aus diesem Lacton erhält man Salze der γ-Oxy-α-äthyl-buttersäure durch Erhitzen mit Kalkwasser bezw. Barytwasser; aus dem Bariumsalz gewinnt man die Säure durch Zerlegung mit einer zur völligen Zersetzung nicht ausreichenden Menge Salzsäure und Extraktion mit Äther (F., CH., *A.* **226**, 339). — Flüssig. Wird bei —17° nicht fest. Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser glatt in das Lacton über. — $AgC_6H_{11}O_3$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Enthält weniger als 1 Mol. Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas beim Eindampfen der wäßr. Lösung unter Abscheidung von Bariumcarbonat.

17. ***3-Methylsäure-pentanol-(2), β-Oxy-pentan-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-buttersäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigester mit 4%igem Natriumamalgam unter Kühlung und öfterem Abstumpfen der alkalischen Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure (WALDSCHMIDT, *A.* **188**, 240; FITTIG, BORSTELMANN, LURIE, *A.* **334**, 112). Aus 1-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)

CH_2 ⟩C⟨ $CO\cdot CH_3$

CH_2 ⟩ ⟨ CO_2H mit Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 872). Der Äthylester entsteht aus α-Brom-buttersäure-äthylester und Acetaldehyd in Benzol in Gegenwart von Zink (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 127). — Sirup. Geht beim Stehen im trocknen Vakuum in eine Anhydroverbindung über (W.). Liefert bei der Destillation als Hauptprodukt feste α-Äthyl-crotonsäure neben relativ kleinen Mengen der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure (F., Bo., L.). — $NaC_6H_{11}O_3$. Krystallinisch, zerfließlich (W.). — $CuC_6H_{10}O_3$. Blaues Pulver.

Unlöslich (W.). — $AgC_6H_{11}O_3$. Blättchen (aus heißem Wasser). In kaltem Wasser fast unlöslich (W.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol (F., Bo., L.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Amorph. Verhält sich genau wie das Calciumsalz (F., Bo., L.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in heißem (F., Bo., L.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp_{19}: 110—112° (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 127). — Liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in Gegenwart von Benzol als Hauptprodukt den Äthylester der festen α-Äthylcrotonsäure neben wenig Äthylester der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure (BL., BA.).

1.1.1-Trichlor-3-methylsäure-pentanol-(2), γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-α-äthyl-buttersäure $C_6H_9O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 7-stündigem Kochen von 300 g Äthylmalonsäure mit 335 g Chloral und 7 g Pyridin (DOEBNER, SEGELITZ, *B.* **38**, 2733). — Nadeln (aus Chloroform). F: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in der Wärme, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, ziemlich in Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer in Petroläther. — $Cu(C_6H_8O_3Cl_3)_2 + H_2O$. Blaugrüne Krystallaggregate. — $AgC_6H_8O_3Cl_3$. Weißes Pulver. — $Ca(C_6H_8O_3Cl_3)_2 + 2H_2O$. Weißes Pulver. — $Ba(C_6H_8O_3Cl_3)_2 + 2H_2O$. Farbloses Pulver.

Methylester $C_7H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und HCl (D., S., *B.* **38**, 2734). — Strahlenförmig gruppierte Krystalle (aus Methylalkohol). F: 76°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol.

18. ***3-Methylsäure-pentanol-(3), γ-Oxy-pentan-γ-carbonsäure, α-Oxy-α-äthyl-buttersäure, α-Oxy-diäthylessigsäure*** (Diäthoxalsäure) $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus Oxalsäuredimethylester, Äthyljodid und Zink bei ca. 96-stündigem Erwärmen auf 30—50°; man verseift den Methylester mit Alkalilauge oder Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **135**, 26). Der Äthylester bildet sich aus Oxalsäurediäthylester, Äthyljodid und Zink (FRANKLAND, *A.* **126**, 109), sowie aus Oxalsäureäthylesterchlorid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot COCl$ mit Zinkdiäthyl (HENRY, *B.* **5**, 950) oder mit Äthylmagnesiumjodid (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1201). Das Nitril der Säure entsteht aus Diäthylketon mit wäßr. Blausäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1974), besonders leicht bei Zusatz von etwas konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 7); es gibt bei der Verseifung mit Salzsäure die Säure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER). Das Amid der Säure bildet sich bei Einw. siedender Natronlauge auf Brom-diäthylacetamid $(C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH_2$ (MANNICH, ZERNIK, *Ar.* **246**, 180). — *Darst.* Trocknes, fein gekörntes, nur wenig amalgamiertes (FITTIG, HOWE, *A.* **200**, 21) Zink wird mit 409 g Äthyljodid und 191 g Oxalsäurediäthylester übergossen und 10 g Äther zugegeben; man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein, erwärmt nach einigen Stunden, gibt heißes Wasser hinzu und destilliert den α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylester über (CHAPMAN, SMITH, *J.* **1867**, 451; CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 286). Oder man bringt Oxalsäurediäthylester, verdünnt mit dem gleichen Volum absoluten Äthers, mit Äthyljodid bei Gegenwart von sehr dünnen Zinkschnitzeln unter Zusatz von etwas Jod in Reaktion und erhitzt dann 18—20 Stunden auf dem Wasserbade (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 120).

Triklin pinakoidale (HAUSHOFER, *J.* **1877**, 719; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 458) Spieße. F: 80° (TIE., FRIE.), 74,5° (FRA., DU.; GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* **1867**, 705). Sublimiert bei 50° (FRA., DU.). Löslich in 2,85 Tln. Wasser bei 17,5° (GEU., WA.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (TIE., FRIE.). — Liefert beim Destillieren als Hauptprodukt die flüssige α-Äthylcrotonsäure neben einer geringen Menge der festen α-Äthyl-crotonsäure (FITTIG, BORSTELMANN, LURIE, *A.* **334**, 101; BL., BA., *C. r.* **142**, 1088; *A. ch.* [8] **11**, 121), sowie etwas Diäthylketon (BL., BA.). Wird von Chromsäuregemisch zu Diäthylketon und Kohlendioxyd oxydiert (CH., SM., *J.* **1867**, 452). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° Diäthylketon und feste α-Äthyl-crotonsäure (GEU., WA., *Z.* **1867**, 709; vgl. FITTIG, HOWE, *A.* **200**, 22). Gibt mit Phosphorpentachlorid anscheinend zunächst das zugehörige Chlorid, das dann beim Destillieren in das Chlorid der festen α-Äthyl-crotonsäure übergeht (GEU., WA., *Z.* **1867**, 711).

Ammoniumsalz. Blätter (GEU., WA., *Z.* **1867**, 705). — $Cu(C_6H_{11}O_3)_2$. Grünes Gummi. Leicht löslich (FRA., DU., *Z.* **1866**, 490). — $AgC_6H_{11}O_3 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (FRA., DU., *A.* **135**, 29). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Krystallinisch. In Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich (FRA., DU., *A.* **135**, 27). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Rhombische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* **1877**, 719). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2$. Krystalle. Löslich in durchschnittlich 301,5 Tln. Wasser bei 16° (FRA., DU., *Z.* **1866**, 490), in heißem Wasser schwerer als in kaltem (GEU., WA.).

α-Oxy-diäthylessigsäure-methylester $C_7H_{14}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp: 165°; $D^{16,5}$: 0,9896 (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **135**, 27).

α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp: 175°; $D^{18,7}$: 0,9613 (Frankland, *A.* **126**, 111). — Wird durch Basen leicht verseift (Fr.), ebenso durch rauchende Salzsäure bei 110° (Geuther, Wackenroder, *Z.* **1867**, 705). Gibt beim Kochen mit Phosphortrichlorid oder Phosphorpentoxyd den Äthylester der festen α-Äthyl-crotonsäure (Fr., Duppa, *A.* **136**, 2, 18; Fittig, Howe, *A.* **200**, 22). Einw. von Phosphorpentachlorid: Rassow, Bauer, *J. pr.* [2] **80**, 266. Liefert mit Zinkdiäthyl eine Verbindung $(C_2H_5)_2C(O\cdot Zn\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, welche durch Wasser zu α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylester, Äthan und Zinkhydroxyd zersetzt wird und bei Einw. von Jod in Äthyljodid, Zinkjodid und die Verbindung $(C_2H_5)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot Zn\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(C_2H_5)_2$ zerfällt (Fr., D., *A.* **135**, 33, 35).

α-Äthoxalyloxy-diäthylessigsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_6 = (C_2H_5)_2C(O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmagnesiumjodid und Äthoxalylchlorid (Grignard, *C. r.* **136**, 1201; *Bl.* [3] **29**, 950). — Flüssig. Kp_{13}: 143—144°.

α-Oxy-diäthylessigsäure-isoamylester $C_{11}H_{22}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Oxalsäurediisoamylester, Äthyljodid und Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (Frankland, Duppa, *A.* **142**, 15). — Flüssig. Kp: 225°. D^{13}: 0,93227.

α-Oxy-diäthylessigsäure-amid $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von siedender Natronlauge auf α-Brom-diäthylessigsäure-amid, neben anderen Produkten (Mannich, Zernik, *Ar.* **246**, 180). — Blättchen (aus Benzol). F: 85—86°. — Beständig gegen Natronlauge und alkalische Kaliumpermanganatlösung. Löst feuchtes Quecksilberoxyd in der Wärme.

N.N'-Bis-[α-oxy-diäthylacetyl]-harnstoff $C_{13}H_{24}O_5N_2 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylester mit Harnstoff und alkoholischer Natriumäthylatlösung (Clemmensen, Heitman, *Am.* **40**, 287). Aus [α-Oxy-diäthylacetyl]-cyanamid beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (C., H.). — Nadeln. Beginnt bei 28° zu erweichen, schmilzt bei 30—31°. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° ca. 6,5 Tle., bei 100° ca. 14 Tle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroläther. — Löst sich in kalter konz. Salzsäure und Schwefelsäure. Bei der Destillation der trocknen Salze entstehen Diäthylketon, Diäthylcarbinol und eine bei 140—143° siedende Verbindung, vielleicht Triäthylcarbinol. — $Cu(C_{13}H_{23}O_5N_2)_2$. Ultramarinblaues Pulver. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. — $Ag_2C_{13}H_{22}O_5N_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, absolutem Alkohol und Chloroform. — $MgC_{13}H_{22}O_5N_2$. Pulver. Unlöslich in Aceton, löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $CuMg(C_{13}H_{22}O_5N_2)_2$. Hellblau. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in überschüssiger $CuCl_2$-Lösung unter Übergang in das neutrale Kupfersalz. — $CaC_{13}H_{22}O_5N_2$. Hygroskopische glasige Masse (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Aceton, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $ZnC_{13}H_{22}O_5N_2 + 2H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. — $HgC_{13}H_{22}O_5N_2 + H_2O$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform.

[α-Oxy-diäthylacetyl]-cyanamid $C_7H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylester und Thioharnstoff oder rhodanwasserstoffsaurem Guanidin beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (Clemmensen, Heitman, *Am.* **40**, 299). — Platten (aus Wasser). F: 235°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Äther und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Geht beim Kochen mit mäßig konz. Säuren oder Alkalien quantitativ in N.N'-Bis-[α-oxy-diäthylacetyl]-harnstoff über.

N.N'-Bis-[α-oxy-diäthylacetyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{24}O_4N_2S = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Oxy-diäthylessigsäure mit Thioharnstoff auf 180°, neben C.C-Diäthyl-pseudothiohydantoin $\begin{array}{l}(C_2H_5)_2C\text{——}S\\ \quad\;\; |\\ \quad\; CO\text{—}NH\end{array}\!\!>\!C:NH$ (Clemmensen, Heitman, *Am.* **40**, 296). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 117—118°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

α-Oxy-diäthylessigsäure-nitril, Diäthylketon-cyanhydrin $C_6H_{11}ON = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Diäthylketon und Blausäure (Tiemann, Friedländer, *B.* **14**, 1974; Henry, *C.* **1899** I, 1899), zweckmäßig bei Gegenwart von etwas Alkali, Alkalicarbonat oder Alkalicyanid (Ultée, *R.* **28**, 7). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp: 184° (H.); $Kp_{18,5}$: 97,5° (Ultée, *B.* **39**, 1858; *R.* **28**, 12). D^{22}: 0,9326 (H.); $D^{18,5}$: 0,9300 (U.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (H.). n_D^{18}: 1,42585 (U.). — Verbindet sich mit Ammoniak zum Nitril der α-Amino-diäthylessigsäure $(C_2H_5)C(NH_2)\cdot CN$ (T., Fr.).

α-Acetoxy-diäthylessigsäure-nitril $C_8H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf α-Oxy-diäthylessigsäure-nitril (HENRY, *C.* **1899** I, 195). — Kp_{762}: 212°. D^{22}: 0,9612.

γ-Chlor-α-oxy-diäthylessigsäure-äthylester, γ-Chlor-α-oxy-α-äthyl-buttersäure-äthylester $C_8H_{15}O_3Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt auf Äthyl-β-chloräthyl-keton die äquimolekulare Menge Blausäure einwirken, verseift das entstandene Nitril mit Salzsäure und esterifiziert die erhaltene Säure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 284). — Flüssig. Kp_{15}: 112°. — Geht durch Einw. von 50%-iger Kalilauge in die Säure $\begin{matrix}CH_2\cdot C(C_2H_5)\cdot CO_2H\\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2572) über.

3-Methylsäure-pentanthiol-(3), α-Mercapto-diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2S = (C_2H_5)_2C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus C.C-Diäthyl-pseudothiohydantoin $\begin{matrix}(C_2H_5)_2C\text{———}S\\ | \qquad\qquad \rangle C{:}NH\\ CO-NH\end{matrix}$ bei längerem Kochen mit überschüssigem Barytwasser (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 298). — Öl, das beim Stehen im Vakuum zu krystallisieren beginnt.

α-Mercapto-diäthylessigsäure-amid $C_6H_{13}ONS = (C_2H_5)_2C(SH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus C.C-Diäthyl-pseudothiohydantoin beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 298). — Krystalle (aus Wasser). F: 147°.

19. ***2.2-Dimethyl-butanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β-methyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure, α.α.β-Trimethyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von 100 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit 30 g Acetaldehyd in Gegenwart von 40 g Zink und 100 g trocknem Benzol neben etwas Äthylester der 2.2-Dimethyl-hexen-(4)-ol-(3)-säure-(1) und α.α.β.α'.α'-Pentamethyl-glutarsäure-diäthylester (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 114; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1063; EPHRUSSI, REFORMATSKI, Ж. **28**, 600); man verseift den Ester mit Barytwasser (E., R.) oder mit alkoholischer Kalilauge (C.). β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure bildet sich durch Reduktion und gleichzeitige Verseifung von Dimethylacetessigester mit Natriumamalgam (WOGRINZ, *M.* **24**, 248). Durch Einw. von Schwefelsäure auf Dimethylvinylessigsäure, wobei man die Masse in Wasser gießt, sobald sich die Säure in der Schwefelsäure gelöst hat (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 582). Durch Oxydation von 2.2-Dimethylbutandiol-(1.3) mit Kaliumpermanganat (LILIENFELD, TAUSS, *M.* **19**, 86). Durch Oxydation von 2.2-Dimethyl-butanol-(3)-al-(1) mit Kaliumpermanganat (LI., T., *M.* **19**, 83). β-Acetoxy-α.α-dimethyl-buttersäure-nitril entsteht aus dem Oxim des 2.2-Dimethyl-butanol-(3)-als-(1) bei 8-stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—140°; beim Kochen des acetylierten Nitrils mit Kalilauge erhält man β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure (LI., T., *M.* **19**, 81).

Sehr hygroskopische Krystalle. F: 31° (C.). Kp_{15}: 148° (C.); Kp_{15-16}: 143—145°; Kp_{22}: 150° (Wo.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in warmem Ligroin (E., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $\geq 2{,}2\times10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 665; *Ph. Ch.* **22**, 174). — Zerfällt beim Destillieren für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure in Acetaldehyd und Isobuttersäure (?) (E., R.).

$NaC_6H_{11}O_3$ (bei 110°). Mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (E., R.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (E., R.; Wo.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 110°) (E., R.).

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-buttersäure $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure und Acetylchlorid (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 116). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58°. Kp_{12}: 147°.

β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Rein durch Esterifizierung der reinen Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 116). Vgl. ferner oben unter Bildung der β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure. — Flüssig. Kp: 194—195° (EPHRUSSI, REFORMATSKI, Ж. **28**, 600); Kp_{18}: 93—94° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1063); Kp_{13}: 91° (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 724; C., *Bl.* [3] **35**, 118). D^0: 0,9974 (BOU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (E., R.). — Gibt bei Einw. von Phosphorpentoxyd Dimethylvinylessigsäureäthylester (BL., C.; C.).

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester und Acetylchlorid (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 117). — Flüssig. Kp_{24}: 110°.

20. ***2.2-Dimethyl-butanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-β-methyl-butan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure*** $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot$

CO_2H. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton (Syst. No. 2459) entsteht, wenn man Dimethylvinylessigsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt und auf das Gemisch der entstandenen β-Brom-α.α-dimethyl-buttersäure und γ-Brom-α.α-dimethyl-buttersäure Alkalicarbonat einwirken läßt, das die γ-Brom-α.α-dimethyl-buttersäure in α.α-Dimethyl-butyrolacton überführt (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 582). Aus dem Diäthylester oder besser Anhydrid der α.α-Dimethyl-bernsteinsäure durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol, neben β.β-Dimethyl-butyrolacton und 2.2-Dimethyl-butandiol-(1.4) (BLANC, *C. r.* **138**, 580; *Bl.* [3] **33**, 883, 891). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + 15H_2O$. Krystallisiert schwer. Sehr leicht löslich in Wasser (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 885).

Hydrazid $C_6H_{14}O_2N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $\begin{matrix}CH_2 - C(CH_3)_2 \\ CH_2\cdot O\cdot C(OH)\cdot NH\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-butyrolacton mit Hydrazinhydrat (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 885). — Weiße zerfließliche Krystalle. F: ca. 50°.

21. ***2-Methyl-2-methylsäure-butanol-(1), α-Oxy-β-methyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-α-äthyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Methyläthylbromessigsäureäthylester, Polyoxymethylen und Zink in Benzol; man verseift ihn mit wäßr. Kalilauge (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 319). Die Säure entsteht aus 2-Methyl-2-methylol-butanal-(1) mit alkoholischer Kalilauge, neben 2-Methyl-2-methylol-butanol-(1), Methyläthylessigsäure und Ameisensäure (NEUSTÄDTER, *A.* **351**, 304). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 56° (B., M.), 52° bis 53° (N.). Leicht löslich (B., M.). — Liefert bei der Oxydation mittels Chromsäure Methyläthylacetaldehyd und Methyläthylmalonsäure (B., M.). — $KC_6H_{11}O_3$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 262°. Sehr leicht löslich in Wasser (B., M.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (N.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 321). Vgl. ferner die Bildung der Säure. — Kp_{25}: 108°; Kp_{36}: 115°.

O-Acetyl-α-methyl-α-äthyl-hydracrylsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Methyl-α-äthyl-hydracrylsäure-äthylester und Acetylchlorid (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 322). — Flüssig. Kp_{20}: 113°.

22. ***2.2-Dimethyl-butanol-(3)-säure-(4), α-Oxy-β.β-dimethyl-propan-α-carbonsäure, β.β.β-Trimethyl-milchsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Trimethylbrenztraubensäure $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CO_2H$ durch Natriumamalgam (GLÜCKSMANN, *M.* **10**, 779; **12**, 356). Beim Erhitzen von Dibrompinakolin $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CHBr_2$ mit 10%iger Lösung von Kaliumcarbonat (WITTORF, Ж. **32**, 105; *C.* **1900** II, 29). — Monoklin prismatische (HOCKAUF, *M.* **10**, 779; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 458) Krystalle (aus Wasser) (G.). F: 87—88° (G.). Leicht löslich in Wasser und Äther (G.). — Gibt bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch Trimethylessigsäure (SCHINDLER, *M.* **13**, 650). Beim Erwärmen mit 3 Tln. Schwefelsäure von 90% auf 50° entstehen Kohlenoxyd und Methylisopropylketon (SCH.).

23. ***2.3-Dimethyl-butanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-γ-methyl-butan-β-carbonsäure, α-Oxy-α.β-dimethyl-buttersäure, α.β.β-Trimethyl-milchsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Methylisopropylketon in Äther mit der berechneten Menge KCN und rauchender Salzsäure und verseift das entstandene Cyanhydrin mit rauchender Salzsäure in der Kälte (POMERANZ, *M.* **18**, 577). Aus α-Brom-α-methyl-isovaleriansäure-äthylester mit alkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **69**, 1486). — Monokline (BECKE, *M.* **18**, 578) Krystalle. F: 63° (Po.), 75—77° (PE.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Po.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}35\times10^{-4}$ (PE.). — Reagiert in der Kälte nicht mit Bromwasserstoff (PE.). Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° entsteht eine Verbindung $C_5H_{11}Br$ (PE.). — $AgC_6H_{11}O_3$. Krystalle (aus Wasser) (PE.).

2.3-Dimethyl-butanol-(2)-nitril-(1), α-Oxy-α.β-dimethyl-buttersäure-nitril, Methylisopropylketon-cyanhydrin $C_6H_{11}ON = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Addition von Blausäure an Methylisopropylketon (HENRY, *C.* **1899** I, 195), zweckmäßig unter Zusatz von etwas konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 7). — Flüssig. Kp_{764}: 182° (H.); Kp_{19}: 97°; D^{13}: 0,9334 (U., *B.* **39**, 1858; *R.* **28**, 14); D^{18}: 0,9249 (H.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (H.). n_D^{13}: 1,42855 (U., *B.* **39**, 1858), 1,42755 (U., *R.* **28**, 14).

α-Acetoxy-α.β-dimethyl-buttersäure-nitril $C_8H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. Flüssig. Kp_{764}: 212°; D^{18}: 0,9750; unlöslich in Wasser (HENRY, *C.* **1899** I, 195).

24. ***2.3-Dimethyl-butanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-γ-methyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-isovaleriansäure, β-Oxy-α.β-dimethyl-buttersäure, α.β.β-Trimethyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei allmählichem Gießen eines Gemisches aus 100 g α-Brom-propionsäure-äthylester und 45 g Aceton auf frisch ausgeglühtes Zink unter Kühlung; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (GILJAROW, Ж. **28**, 501; vgl. PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 1482). — Erstarrt nicht im Kältegemisch (G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $\geq 3{,}6\times 10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 178); k: $3{,}33\times 10^{-5}$ (EWAN, *Soc.* **69**, 1483). — Zerfällt bei der Destillation in Trimethylacrylsäure und Wasser (P., TH.). Liefert mit HBr schon in der Kälte β-Brom-α.β-dimethyl-buttersäure (P., TH.). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Trimethylacrylsäure, Dimethyläthylcarbinol und CO_2 (G.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 120°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (G.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser (G.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{746}: 189—189,5° (G., Ж. **28**, 502); Kp_{30}: 105° (P., TH., *Soc.* **69**, 1483).

25. ***3-Methyl-2-methylol-butansäure-(1), α-Oxy-γ-methyl-butan-β-carbonsäure, α-[Oxymethyl]-isovaleriansäure, α-Isopropyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von α-Brom-isovaleriansäure-äthylester mit Polyoxymethylen in Gegenwart von Zink und Benzol, die Säure durch Verseifung des Esters (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 648). — Krystalle (aus absolutem Äther). F: 64°. — $KC_6H_{11}O_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

α-[Methoxymethyl]-isovaleriansäure $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [Methoxymethyl]-isopropyl-malonsäure auf 180° (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1788). — Ranzig riechendes Öl. Kp_{100}: 165—170°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. — Spaltet leicht Methylalkohol ab. — $AgC_7H_{13}O_3$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

α-[Oxymethyl]-isovaleriansäure-äthylester $C_8H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizierung der reinen Säure (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 648). Vgl. ferner die Bildung der α-Oxymethyl-isovaleriansäure. — Flüssig. Kp_{18}: 110°.

α-[Methoxymethyl]-isovaleriansäure-äthylester $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-[Methoxymethyl]-isovaleriansäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1788). — Öl. Kp_{100}: 126°.

26. Über eine ***Oxycarbonsäure*** $C_6H_{12}O_3$ ***von unbekannter Konstitution*** und ihr Lacton $C_6H_{10}O_2$ vgl. bei Isosaccharinsäure, Syst. No. 248.

7. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_3$.

1. ***Heptanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-hexan-α-carbonsäure, α-Oxy-önanthsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-brom-önanthsaurem Kalium mit Wasser auf 140° (HELMS, *B.* **8**, 1169). Durch Kochen von α-Brom-önanthsäure mit Kalilauge (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 311, 312). — Prismen. F: 65° (LEY, Ж. **9**, 141; AUGER, *Bl.* [3] **23**, 336), 59—60° (H.). Sublimierbar (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Kohlenoxyd und n-Capronaldehyd unter intermediärer Bildung von Dipentylglykolid $\begin{matrix} CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH\cdot O\cdot CO \\ CO\cdot O\cdot CH\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2759) und acyclischen Kondensationsprodukten; daneben entstehen noch wenig Butyläthylen, Heptensäure und γ-Propyl-butyrolacton $\begin{matrix} C_3H_7\cdot CH-CH_2\cdot CH_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ (B.). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Capronsäure, Capronaldehyd und CO_2 (LEY).

α-Acetoxy-önanthsäure $C_9H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Oxy-önanthsäure mit Acetylchlorid (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 317). — Öl. Erstarrt nicht bei —80°. — Zerfällt bei 280—300° in Essigsäure, n-Capronaldehyd und CO.

α-Oxy-önanthsäure-methylester $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Oxy-önanthsäure mit Methyljodid (HELMS, *B.* **8**, 1170). — Flüssig. Kp: 160—165°.

α-Oxy-önanthsäure-äthylester $C_9H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-önanthsäure, absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 313). — Flüssig. $Kp_{14,5}$: 106°.

α-Methoxy-önanthsäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-önanthsäure-äthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (RUPE, RONUS, LOTZ, *B.* **35**, 4268 Anm. 3). — Flüssig. Kp_{12}: 129—132° (korr.).

Heptanol-(2)-amid-(1), α-Oxy-önanthsäure-amid $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxy-önanthsäure-äthylester mit Ammoniak (HELMS, *B.* **8**, 1170). — Sechsseitige Tafeln. F: 147°. In heißem Wasser leicht löslich.

2. ***Heptanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-hexan-α-carbonsäure, γ-Oxy-önanthsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton (Syst. No. 2459) entsteht: beim Kochen von γ-Brom-önanthsäure mit Wasser (FITTIG, A. SCHMIDT, *A.* **255**, 80); bei der Destillation von α-Oxy-önanthsäure neben Hexanal und anderen Produkten (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 315); aus $\beta.\gamma$-Heptensäure durch Einw. von Schwefelsäure (RUPE, RONUS, LOTZ, *B.* **35**, 4272); aus γ-Propyl-paraconsäure $\underset{\text{O}\text{———————}\text{CO}}{C_3H_7\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2619) durch Destillation (F., SCH., *A.* **255**, 76); aus α-Glykoheptonsäure-lacton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (KILIANI, *B.* **19**, 1128); aus Galaktoheptonsäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (K., *B.* **21**, 918). — Aus ihrem Lacton erhält man das Bariumsalz der α-Oxy-önanthsäure durch Kochen mit Barytwasser (K., *B.* **19**, 1129; F., SCH., *A.* **255**, 81; RU., RO., LO., *B.* **35**, 4272). Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des Bariumsalzes mit ca. $^3/_4$ der berechneten Menge $1^0/_0$iger Salzsäure unter guter Kühlung und Ausäthern (F., SCH.).

Sirup. Wird bei —16° nicht fest. Geht beim Erwärmen mit wenig Salzsäure in das Lacton über (F., SCH.).

$AgC_7H_{13}O_3$ (bei 60°). Käsiger Niederschlag. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in siedendem Wasser und krystallisiert daraus in moosförmigen Gebilden (F., SCH.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Zerfließliche Warzen (aus absolutem Alkohol) (K., *B.* **21**, 918; F., SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser (F., SCH.), leicht in $90^0/_0$igem Alkohol (K., *B.* **19**, 1129). Zersetzt sich bei 100° (F., SCH.).

Hydrazid $C_7H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ oder $\underset{\text{O}\text{————}C(OH)\cdot NH\cdot NH_2}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxy-önanthsäure und Hydrazinhydrat (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 316). — Nadeln (aus Essigester). F: 88—89°.

3. ***Heptanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-hexan-α-carbonsäure, δ-Oxy-önanthsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Hydrobromides der $\delta.\varepsilon$-Heptensäure mit Wasser (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2049). — Geht beim Aufkochen mit Salzsäure teilweise in das δ-Heptolacton (Syst. No. 2459) über. — $AgC_7H_{13}O_3$. Pulveriger Niederschlag. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Pulver. F: 80—90°. In Wasser leicht löslich.

4. ***Heptanol-(7)-säure-(1), ζ-Oxy-hexan-α-carbonsäure, ζ-Oxy-önanthsäure*** $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben polymerem Suberonsuperoxyd (s. bei Suberon, Syst. No. 612) beim Eintropfen von Suberon in eine abgekühlte Mischung von Kaliumpersulfat, Schwefelsäuremonohydrat und Alkohol; man verseift den Äthylester mit Natronlauge (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 863). — Sirupöse Flüssigkeit. Mischbar mit Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pimelinsäure. — Zinksalz. Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = HO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp_{15}: 146—155°. Ziemlich löslich in Wasser (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 863).

5. ***2-Methyl-hexanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-hexan-β-carbonsäure, α-Oxy-α-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

2-Methyl-hexanol-(2)-nitril-(1), Methylbutylketon-cyanhydrin $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Methylbutylketon und Blausäure unter Zusatz einiger Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 7). — Kp_{21}: 114°; $D^{13,5}$: 0,9102; $n_D^{13,5}$: 1,42915 (U., *R.* **28**, 15; *B.* **39**, 1858).

5.6-Dibrom-2-methyl-hexanol-(2)-säure-(1), $\delta.\varepsilon$-Dibrom-α-oxy-α-methyl-n-capronsäure $C_7H_{12}O_3Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von α-Methyl-β-allyl-milchsäure $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ in Chloroform unter Eiskühlung tropfenweise die berechnete Menge Brom, gelöst in Chloroform, und verdunstet (FITTIG, DE HAVEN-BOYD, *A.* **303**, 177). — Prismen (aus absolutem Äther oder

Chloroform + Ligroin). F: 107°. Ziemlich löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroin und Benzol.

6. ***2-Methyl-hexanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-hexan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das α-Methyl-γ-n-caprolacton (Syst. No. 2459) entsteht: durch Erhitzen von α-Butyl-acrylsäure mit konz. Schwefelsäure, neben Hexanon-(2) (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 822); aus γ-Oxo-α-methyl-n-capronsäure mit Natriumamalgam (B., L.).

Hydrazid $C_7H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / O———$C(OH)\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Methyl-γ-n-caprolacton und Hydrazinhydrat (B., L., *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 825). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 122°.

7. ***2-Methyl-hexanol-(5)-säure-(1), ε-Oxy-hexan-β-carbonsäure, δ-Oxy-α-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das α-Methyl-δ-n-caprolacton (Syst. No. 2459) entsteht aus dem Kondensationsprodukt von (festem oder flüssigem) 2.5-Dibrom-hexan (Bd. I, S. 145) mit Kaliumcyanid durch Verseifung (MOHR, *B.* **34**, 809, 812). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der δ-Oxy-α-methyl-n-capronsäure durch Barytwasser (M.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Strahlig-krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

8. ***2-Methylol-hexansäure-(1), α-Oxy-hexan-β-carbonsäure, α-Butyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch Kondensation von α-Brom-n-capronsäure-äthylester mit Polyoxymethylen in Gegenwart von Zink und Benzol; man verseift ihn und reinigt die Säure durch Darstellung des Benzylaminsalzes (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 649). — Zähe Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —40°. — $Zn(C_7H_{13}O_3)_2$. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{10}: 118—122° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 649).

9. ***2-Methyl-hexanol-(3)-säure-(6), γ-Oxy-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das γ-Isopropyl-butyrolacton (Syst. No. 2459), entsteht: bei der Destillation von Isopropylparaconsäure $(CH_3)_2CH\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$ / O————CO (Syst. No. 2619) (FITTIG, ZANNER, *A.* **255**, 90); beim Kochen von β.γ-Isoheptensäure $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit überschüssiger Salzsäure (F., Z.) oder bei kurzem Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) (STRASSMANN, *M.* **18**, 728); aus γ-Brom-isoamylessigsäure beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (F., Z.). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der Oxysäure durch Kochen mit Barytwasser (F., Z., *A.* **255**, 95). — $AgC_7H_{13}O_3$. Niederschlag (F., Z.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Amorph. Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol (F., Z.).

10. ***2-Methyl-hexanol-(4)-säure-(6), β-Oxy-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure, β-Isobutyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Oxydation von Isobutylallylcarbinol mit Kaliumpermanganat (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* **27**, 2435). Entsteht neben α.β-Isoheptensäure bei 30-stündigem Kochen von 10 g β.γ-Isoheptensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 10% (FITTIG, FEURER, *A.* **283**, 132, 143). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von β-Brom-isoamylessigsäure mit Wasser (F., F., *A.* **283**, 141). — Blättchen (aus Wasser von 10°) (F., F.). F: 64,5° (F., F.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Wasser von 10° und in Äther, sehr wenig in Ligroin und kaltem Schwefelkohlenstoff (F., F.). — Zerfällt bei der Destillation wie auch beim Kochen mit Natronlauge teilweise in α.β- und β.γ-Isoheptensäure (F., F.). — $AgC_7H_{13}O_3$. Tafeln (W., K.). Schüppchen (F., F.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem (F., F.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (W., K.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem (F., F.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Warzen. Leichter löslich in kaltem Wasser als in warmem (F., F.).

11. ***2-Methyl-hexanol-(5)-säure-(6), α-Oxy-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, α-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester und das Zinksalz der α-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure entstehen

neben anderen Produkten durch Erhitzen äquivalenter Mengen Oxalsäurediäthylester und Isoamyljodid mit granuliertem Zink auf 70° und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser; der Ester wird durch Baryt verseift (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **142**, 3, 12; *Z.* **1866**, 491). — Die aus dem Zinksalz abgeschiedene Säure krystallisiert aus Wasser in Blättchen. F: 60,5°. Wenig löslich in Wasser. — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Hellblaue Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Blättchen. Mäßig löslich in Wasser.

α-Äthoxy-δ-methyl-n-capronsäure $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten aus Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **142**, 6, 13; *Z.* **1866**, 492). — Allmählich krystallinisch erstarrendes Öl. — $AgC_9H_{17}O_3$. In Wasser löslich. — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$. In Wasser löslich.

α-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure-äthylester $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe α-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure. — Flüssig. Kp: 203°; D^{13}: 0,9449 (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **142**, 5; *Z.* **1866**, 491).

α-Äthoxy-δ-methyl-n-capronsäure-äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe α-Äthoxy-δ-methyl-n-capronsäure. — Kp: 224—225°; D^{13}: 0,9399 (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **142**, 6; *Z.* **1866**, 491).

12. ***3-Methyl-hexanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-methyl-pentan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

3.4-Dibrom-3-methyl-hexanol-(2)-säure-(1), β.γ-Dibrom-α-oxy-β-methyl-n-capronsäure $C_7H_{12}O_3Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Brom in die Lösung von 5 g α-Oxy-β-propyliden-buttersäure $C_2H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ in 30 g Chloroform (JOHANNY, *M.* **15**, 420). — Triklin pinakoidale (STENGEL, *M.* **15**, 197, 420; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 491) Krystalle (aus Chloroform). F: 124—125°. — Wird von kalter Sodalösung zerlegt in Ameisensäure, α-Methyl-β-äthyl-acrolein (?) und das Lacton $C_2H_5\cdot CH\cdot CBr(CH_3)\cdot CH\cdot OH$ (O——CO) (Syst. No. 2506).

13. ***3-Methyl-hexanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-β-methyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 10 g Methylpropylallylcarbinol mit einer Lösung von 42 g Kaliumpermanganat in 840 g Wasser in der Kälte (SEMLIANIAZIN, Ж. **11**, 403; *J. pr.* [2] **23**, 267). Der Äthylester entsteht bei 2—3 Monate langem Stehen von 50 g Methylpropylketon mit 72 g Chloressigsäureäthylester und gekörntem Zink; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (REFORMATSKI, Ж. **22**, 49). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (R.). — $AgC_7H_{13}O_3$. Prismen (S.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch (S.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch (S.).

14. ***3-Methylsäure-hexanol-(5), ε-Oxy-hexan-γ-carbonsäure, γ-Oxy-α-äthyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das α-Äthyl-n-valerolacton (Syst. No. 2459) entsteht: aus α-Äthyllävulinsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, YOUNG, *A.* **216**, 39); aus α-Propenyl-buttersäure $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ bei Behandlung mit 62%iger Schwefelsäure (FICHTER, OBLADEN, *B.* **42**, 4705); aus Äthylallylessigsäure beim Kochen mit Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) (HJELT, *B.* **29**, 1856). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der Oxysäure beim Kochen mit Barytwasser (FIT., Y.). — $AgC_7H_{13}O_3$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, besonders in der Wärme (FIT., Y.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 60°). Gummi, das allmählich zu einer porzellanartigen Masse erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (FIT., Y.).

15. ***3-Methylsäure-hexanol-(6), ζ-Oxy-hexan-γ-carbonsäure, δ-Oxy-α-äthyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt N-Nitroso-β-äthyl-α-piperidon $CH_2{<}{CH(C_2H_5)\cdot CO \atop CH_2 —— CH_2}{>}N\cdot NO$ auf 115—117°, löst den Rückstand in heißem Wasser, neutralisiert mit Baryt und fällt mit Silbernitrat das Silbersalz der Säure aus (ASCHAN, *B.* **24**, 2446). — $AgC_7H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag.

δ-Methoxy-α-äthyl-n-valeriansäure $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Äthyl-[γ-methoxy-propyl]-malonsäure-dimethylesters $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$ (CROSSLEY, W. H. PERKIN jun., *Soc.* **65**, 993). — Dickflüssig. Kp: 250°.

16. ***2-Methyl-hexanol-(1)-säure-(6), ε-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure*** oder ***3-Methyl-hexanol-(6)-säure-(1), ε-Oxy-β-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Behandlung mit CAROschem Reagens in alkoholischer Lösung; man verseift ihn mit Natronlauge (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 861). — Sirup. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_{13}O_3$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_4H_8\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — *Flüssig.* Kp_{15}: 141—142,5° (BA., VI., *B.* **33**, 861).

17. ***3-Äthyl-pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-äthyl-butan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-äthyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = (C_2H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von γ-Brom-γ-acetoxy-α.α-diäthyl-acetessigester mit verdünnter Schwefelsäure (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2955). — Krystallinisch. F: 82°. — $AgC_7H_{13}O_3$. Prismatische Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

18. ***3-Äthyl-pentanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-β-äthyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-äthyl-n-valeriansäure, β.β-Diäthyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 10 g Diäthylallylcarbinol mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 800 g Wasser in der Kälte, neben Oxalsäure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] **23**, 201). Der Äthylester entsteht bei 3 Monate langem Stehen eines Gemenges von Chloressigester, Diäthylketon und Zink; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (REFORMATSKI, Ж. **22**, 54). β.β-Diäthyl-hydracrylsäure läßt sich auch aus Diäthylketon, Bromessigester und Magnesium nach dem GRIGNARDschen Verfahren erhalten (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4712). — Nadeln. F: 38—39° (SCHIR.). In Alkohol und Äther leichter löslich als in Wasser (SCHIR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,03\times10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 670; *Ph. Ch.* **22**, 177). — Gibt beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure β.β-Diäthyl-acrylsäure (F., K., B.). — $LiC_7H_{13}O_3 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (SCHIR.). — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2 + 5H_2O$. Sechskantige Prismen (SCHIR.). — $AgC_7H_{13}O_3$. Nadeln (SCHIR.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Krusten (SCHIR.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Krusten (R.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (SCHIR.). — $Pb(C_7H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle. F: 119—120° (R.). — $Pb(C_7H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Sechseckige Tafeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18,5° 6,49 Tle. des wasserfreien Salzes (SCHIR.).

19. ***2.2-Dimethyl-pentanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β-methyl-pentan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von 40 g Propionaldehyd mit 100 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von 100 g Benzol und 40 g geraspeltem Zink; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 217; vgl. LETELLIER, *C. r.* **146**, 345; SCHISCHKOWSKI, REFORMATSKI, Ж. **33**, 159; *C.* **1901** I, 1196). — Sechsseitige Tafeln (aus Äther oder Eisessig), Prismen (aus Wasser) (SCH., R.). F: 103° (SCH., R.), 94° (C.). Kp_{15}: 150—151° (C.). Löslichkeit in Wasser bei 18°: SCH., R. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,5\times10^{-5}$ (SCH., *Ph. Ch.* **22**, 174; SCH., R.). — Spaltet beim Destillieren Propionaldehyd ab (SCH., R.). 50%ige Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) verwandeln die Säure beim Erhitzen in α.α-Dimethyl-γ-n-valerolacton (SCH., R.). — $NaC_7H_{13}O_3$. Amorphes Pulver (aus Wasser oder Alkohol) (SCH., R.). — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Benzol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (C.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$. Krystallinisch. Löslich in Wasser (SCH., R.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus siedendem Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser (C.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol) (SCH., R.). — $Pb(C_7H_{13}O_3)_2$. Krystallinisch. Löslich in Wasser (SCH., R.).

β-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure-äthylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Rein aus der Säure mit Alkohol und HCl (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 217). Vgl. auch die Bildung der Säure. — Zähe Flüssigkeit. Kp_{20}: 106° (C.); Kp_{16}: 98° (LETELLIER, *C. r.* **146**, 345). — Wird durch Natrium und Alkohol zu 2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.3) reduziert (L.). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd Dimethylpropenylessigsäureäthylester $CH_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und α.α-Dimethyl-γ-n-valerolacton (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 724; C., *Bl.* [3] **35**, 218).

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure-äthylester und Acetylchlorid (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 218). — Flüssig. Kp_{37}: 127—128°.

20. ***2.3-Dimethyl-pentanol-(2)-säure-(5), γ-Oxy-β.γ-dimethyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β.γ-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Säure, das β.γ.γ-Trimethyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) entsteht: aus Teracrylsäure $(CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (FITTIG, KRAFFT, *A.* **208**, 87); aus β-Oxy-β.γ-dimethyl-n-valeriansäure $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit 50%iger Schwefelsäure (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1337). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der Oxysäure beim Kochen mit Barytwasser. Eine Lösung der freien Säure erhält man aus dem Silbersalz mit Salzsäure (F., K.). — Die freie Säure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen in Wasser und Trimethyl-butyrolacton (F., K.). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Amorph. Äußerst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Zersetzt sich schon bei 100° unter Bildung des Lactons (F., K.). — $AgC_7H_{13}O_3$. Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser (F., K.).

21. ***2.3-Dimethyl-pentanol-(3)-säure-(5), β-Oxy-β.γ-dimethyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.γ-dimethyl-n-valeriansäure, β-Methyl-β-isopropyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 10 g Methylisopropylallylcarbinol mit 420 g Wasser und einer Lösung von 42 g Kaliumpermanganat in 100 g Wasser (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1337). — Sirup. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure β.γ.γ-Trimethyl-butyrolacton.

22. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(2), β-Oxy-β-methyl-pentan-γ-carbonsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Aceton mit α-Brom-buttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 572). Der Äthylester bildet sich ferner bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Äthylacetessigester; man verseift ihn mit 10%iger Kalilauge (GRIGNARD, *C. r.* **134**, 850). — Nadeln (aus Äther + Petroläther) (G.). F: 73° (B., M.), 71—72° (G.). Kp_{10}: 147° (G.).

Äthylester $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_9: 84° (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 572). — Liefert bei der Einw. von P_2O_5 in Gegenwart von Benzol β.β-Dimethyl-α-äthyl-acrylsäure-äthylester (B., M.).

23. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(4)*** (?), ***β-Oxy-δ-methyl-pentan-γ-carbonsäure*** (?), ***β-Oxy-α-isopropyl-buttersäure*** (?) $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Durch Reduktion und gleichzeitige Verseifung von Isopropylacetessigester mittels Natriumamalgams (WOGRINZ, *M.* **24**, 247). Durch Oxydation von Acetisovaleraldol (s. Bd. I, S. 839) mit Kaliumpermanganat (WOGRINZ, *M.* **22**, 8; EHRENFREUND, *M.* **26**, 1009). — Flüssig. Kp: 250° (fast unzersetzt); Kp_{30-35}: 160—165°; Kp_{12-15}: 144° bis 148° (W., *M.* **24**, 248). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unvollständig löslich in Wasser (W., *M.* **24**, 247). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$. Amorph (W., *M.* **22**, 7).

24. ***2.4-Dimethyl-pentanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-δ-methyl-pentan-β-carbonsäure, α-Oxy-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

Nitril, Methyl-isobutylketon-cyanhydrin $C_7H_{13}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Methylisobutylketon und Blausäure unter Zusatz von einigen Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat- oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 7). — Kp_{24}: 109°; D^{20}: 0,9047; n_D^{20}: 1,42595 (U., *B.* **39**, 1858; *R.* **28**, 15).

25. ***2.4-Dimethyl-pentanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-δ-methyl-pentan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure, α-Methyl-β-isopropyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht, wenn man ein Gemisch molekularer Mengen α-Brom-propionsäure-äthylester und Isobutyraldehyd auf granuliertes Zink tropfen läßt; er gibt durch Verseifung die Säure (POSPJECHOW, Ж. **29**, 420; *C.* **1897** II, 571). Die Säure bildet sich durch Oxydation von Isobutyrpropionaldol $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ mit Kaliumpermanganat (M. KOHN, *M.* **22**, 29). — Nadeln (K.). F: 97° (K.). Löslich in Wasser, leicht in Äther (P.). — Bei Destillation mit Schwefelsäure (1 : 4) entstehen α-Methyl-β-isopropyl-acrylsäure und α.γ.γ-Trimethyl-butyrolacton (P.). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Warzen (aus Wasser). Verwittert an der Luft (P.). — Bleisalz. Weißes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther (P.).

26. ***3-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(2), β-Oxy-γ-methyl-pentan-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-α-äthyl-buttersäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyläthylacetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit

Natriumamalgam (SAUR, *A.* **188**, 266). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Salzlösungen. — $NaC_7H_{13}O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Krystallwarzen. — $AgC_7H_{13}O_3$. Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $CuC_7H_{12}O_3$. Hellblauer krystallinischer Niederschlag.

27. ***2.2.3-Trimethyl-butanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β.γ-dimethyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α.β-trimethyl-buttersäure, Tetramethylhydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von 40 g Aceton mit 100 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von 40 g Zink und 100 g Benzol; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 298; vgl. REFORMATSKI, PLESCONOSOW, *B.* **28**, 2839). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Dimethylacetessigester oder Dimethylmalonester, neben Hexamethyltrimethylenglykol (SLAWJANOW, Ж. **39**, 149; *C.* **1907** II, 134). — Krystalle (aus Ligroin oder Äther). F: 152—153° (R., P.), 153° (Zers.) (C.). Kp: 192—193° (teilweise Zers.) (R., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (R., P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,35\times10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 671; *Ph. Ch.* **22**, 178). — Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure in 2-Jod-2.3-dimethyl-butan und Kohlendioxyd (R., P.). Zerfällt bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) in Dimethylisopropylcarbinol und Kohlendioxyd (R., P.). — $NaC_7H_{13}O_3$. Sehr leicht löslich in Wasser (R., P.). — $AgC_7H_{13}O_3$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (R., P.). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$. Warzen (R., P.).

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp: 196—197° (REFORMATSKI, PLESCONOSOW, *B.* **28**, 2839); Kp_{17}: 91° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 298). Leicht löslich in Alkohol und Äther (R., P.). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd ausschließlich α.α-Dimethyl-α-isopropenyl-essigsäure-äthylester $CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (B., C., *C. r.* **141**, 724; *Bl.* [3] **35**, 299).

β-Acetoxy-α.α.β-trimethyl-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-α.α.β-trimethyl-buttersäureäthylester und Acetylchlorid (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 299). — Flüssig. Kp_{23}: 119°.

28. ***2.2.3-Trimethyl-butanol-(3)-säure-(4), β-Oxy-γ.γ-dimethyl-butan-β-carbonsäure, α-Oxy-α.β.β-trimethyl-buttersäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

Nitril, Pinakolincyanhydrin $C_7H_{13}ON = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Pinakolin mit Blausäure (HENRY, *C. r.* **143**, 20), zweckmäßig unter Zusatz einiger Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 7), oder mit Kaliumcyanid und Salzsäure (CARLINFANTI, *G.* **27** II, 388). — Nadeln (aus Petroläther) (H.). F: 103—104° (U., *R.* **28**, 16), 94° (H.). Unlöslich in Wasser, löslich in Petroläther und Eisessig, leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). — Zersetzt sich beim Erhitzen (H.), sowie beim Kochen mit Wasser (C.). Liefert bei Verseifungsversuchen mit Kalilauge, Salzsäure, Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd stets Pinakolin zurück (C.).

α-Acetoxy-α.β.β-trimethyl-buttersäure-nitril $C_9H_{15}O_2N = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Pinakolincyanhydrin und Acetylchlorid (HENRY, *C. r.* **143**, 21). — Flüssig. Kp_{770}: 228—230°. D^{20}: 0,9535. Unlöslich in Wasser. n_D: 1,43091. Mol.-Refr.: H.

8. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_3$.

1. ***Octanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-heptan-α-carbonsäure, α-Oxy-n-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt gleiche Volume reines trocknes Önanthol und wasserfreie Blausäure 24 Stunden in der Kälte stehen und kocht dann $^1/_4$ Stunde lang mit dem anderthalbfachen Gewicht Salzsäure (D: 1,19) (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **177**, 103). Aus α-Brom-n-caprylsäure und Barytwasser (LEY, Ж. **9**, 143; *B.* **10**, 232). — Platten (E., S.). F: 69,5° (E., S.). In Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Äther (E., S.). — Chromsäuregemisch oxydiert zu Önanthol, Önanthsäure und Kohlendioxyd (LEY). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° in Önanthol und Ameisensäure gespalten (E., S.). — $AgC_8H_{15}O_3$. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem (E., S.).

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit absolutem Alkohol und HCl (E., S., *A.* **177**, 106). — Flüssig. Kp_{715}: 229—230°.

Amid $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Tl. Önantholcyanhydrin mit $1^1/_2$ Tln. Salzsäure (D: 1,19) bei 40° (E., S., *A.* **177**, 108). — Blättchen. F: 150°. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, weit leichter in heißem, löslich in Alkohol und Äther.

Nitril, Önantholcyanhydrin $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Önanthol und wasserfreier Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **177**, 103), zweckmäßig unter Zusatz von 1—2 Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 253). — F: —10°; Kp_{19}: 143,5—144°; $D^{14,5}$: 0,9099 (U.). D^{17}: 0,9048 (E., S.). In Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol und Äther (E., S.). $n_D^{14,5}$: 1,43787 (U.). — Zerfällt bei 110—115° in Önanthol und Blausäure (E., S.). Spaltet beim Behandeln mit Kalilauge in der Kälte Blausäure ab (E., S.). Gibt mit Sodalösung allmählich, sehr schnell mit rauchender Salzsäure α-Oxy-caprylsäure-amid (E., S.).

α-Acetoxy-n-caprylsäure-nitril $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. Farblose, bitter schmeckende Flüssigkeit. Kp_{760}: 245°; D^{19}: 0,9385 (HENRY, *C.* **1898** II, 662).

α-Oxy-n-caprylsäure-amidoxim $C_8H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Önantholcyanhydrin und berechneten Mengen Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda in konz. wäßr. Lösungen (H. SCHIFF, *A.* **321**, 370). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). F: 141° (korr.). Schwer löslich in Äther, kaum in Wasser. — Löslich in Kalilauge und verdünnter Salzsäure.

Dibenzoylderivat des α-Oxy-n-caprylsäure-amidoxims $C_{22}H_{26}O_4N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C_2H_3(C_7H_5O)_2O_2N_2$. *B.* Aus α-Oxy-n-caprylsäure-amidoxim beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (H. SCHIFF, *A.* **321**, 370). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143° (korr.).

2. ***Octanol-(6)-säure-(1), ε-Oxy-heptan-α-carbonsäure, ε-Oxy-n-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von ε-Keto-caprylsäure mit Zinkstaub und Kalilauge in Gegenwart von Platin (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1773). — Sehr zähe Flüssigkeit. — Geht bei langsamer Destillation im Vakuum in das zugehörige Lacton (ε-Octolacton, Syst. No. 2459) über. Liefert dagegen beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (unter Umlagerung) γ-Butyl-butyrolacton.

3. ***2-Methyl-heptanol-(4)-säure-(7), γ-Oxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton γ-Isobutyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) entsteht: aus γ-Isobutyl-paraconsäure $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$ / O——————CO (Syst. No. 2619) bei der Destillation neben anderen Körpern (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* **255**, 102); aus 4-Brom-2-methyl-heptansäure-(7) mit verdünnter Sodalösung (FI., SCH., *A.* **255**, 106); aus α-Tanacetogendicarbonsäure beim Erhitzen auf 200—240°, neben γ.δ-Isooctensäure (FROMM, LISCHKE, *B.* **33**, 1203). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der γ-Oxy-ε-methyl-önanthsäure beim Kochen mit Barytwasser (FI., SCH., *A.* **255**, 103, 106). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Pulver (aus Alkohol). In Wasser nicht leicht löslich, in heißem Alkohol löslich (FI., SCH.).

4. ***2-Methyl-heptanol-(5)-säure-(7), β-Oxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α.β-Isooctensäure bei 30-stündigem Kochen von 1 Tl. β.γ-Isooctensäure mit 10 Tln. 15%iger Natronlauge (FITTIG, WEIL, *A.* **283**, 287). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von β-Brom-ε-methyl-önanthsäure mit 15 Tln. Wasser (F., W., *A.* **283**, 286). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin). F: 36—37°. Leicht löslich in Wasser, fast in jedem Verhältnisse löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge α.β- und β.γ-Isooctensäure. — $AgC_8H_{15}O_3$. Schüppchen (aus heißem Wasser). In heißem Wasser leicht löslich. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Nadelbüschel.

5. ***3-Methyl-heptanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-β-methyl-hexan-α-carbonsäure, β-Methyl-β-butyl-hydracrylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 17 g Methylbutylallylcarbinol mit 50 g Kaliumpermanganat in 3%iger wäßr. Lösung als Hauptprodukt, neben 4-Methyl-octantriol-(1.2.4) und Oxalsäure (TALIEW, Ж. **33**, 33; *C.* **1901** I, 997). — Nicht krystallisierender Sirup. — $AgC_8H_{15}O_3$. Radial verwachsene Prismen. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. Häutchen. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Flockiger Niederschlag (aus Alkohol). — $Zn(C_8H_{15}O_3)_2$. Warzenförmige Aggregate (aus Wasser oder Alkohol).

6. ***4-Methylsäure-heptanol-(2), β-Oxy-heptan-δ-carbonsäure, γ-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton, α-Propyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2459), entsteht: aus Propylallylessigsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure + 1 Tl.

Wasser) (HJELT, *B.* **29**, 1857); aus β-Heptylen-δ-carbonsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 136); aus Dipropylglykolsäure beim Erhitzen, neben anderen Produkten (BL., BA., *C. r.* **142**, 1088; *A. ch.* [8] **11**, 131); aus Diallylessigsäure durch Einw. von Bromwasserstoff auf die eisgekühlte absolut-alkoholische Lösung und Kochen des entstandenen Produktes mit Zinkstaub und absolutem Alkohol, neben Dipropylessigester (OBERREIT, *B.* **29**, 1998, 2000). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der γ-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure durch Kochen mit Barytwasser (O.). — $AgC_8H_{15}O_3$. Nädelchen (aus Wasser von 70°) (O.). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Weiße Masse (aus Alkohol + Äther) (O.).

Methylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der γ-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure mit Methyljodid bei Gegenwart von Äther (OBERREIT, *B.* **29**, 2002). — Flüssig. — Zerfällt beim Destillieren sofort, bei längerem Liegen über Schwefelsäure langsam in Methylalkohol und α-Propyl-γ-valerolacton.

Hydrazid $C_8H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ / O———$C(OH)\cdot NH\cdot NH_2$ (O an erstes CH und an C(OH) gebunden). *B.* Aus α-Propyl-γ-valerolacton mit Hydrazinhydrat (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 137). — Nadeln (aus Essigester). F: 138°.

7. ***4-Methylsäure-heptanol-(3), γ-Oxy-heptan-δ-carbonsäure, β-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-n-valeriansäure-äthylester und Propionaldehyd in Benzol in Gegenwart von Zink (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 136). — Flüssig. Kp_8: 105°. — Liefert bei der Dehydratation mittels Phosphorpentoxyds β-Heptylen-δ-carbonsäure-äthylester.

8. ***4-Methylsäure-heptanol-(4), δ-Oxy-heptan-δ-carbonsäure, α-Oxy-dipropylessigsäure, Dipropylglykolsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Butyroin $C_3H_7\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_3H_7$ mit konz. Kalilauge im Luftstrome (KLINGER, SCHMITZ, *B.* **24**, 1273; BASSE, K., *B.* **31**, 1218; vgl. dazu BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 640; [4] **5**, 1138; *A. ch.* [8] **19**, 190). Der Äthylester entsteht beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Propyljodid und Zink; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (RAFALSKI, Ж. **13**, 237; *B.* **14**, 2068). Der Äthylester entsteht neben anderen Verbindungen aus dem Kaliumsalz des Dipropylmalonsäuremonoäthylesters durch Elektrolyse in wäßr. Lösung (CRICHTON, *Soc.* **89**, 932). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 80° bis 81° (R.), 78° (BA., K.), 77—78° (C.). Sublimiert schon bei 50° (R.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (R.; BA., K.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (C.), leicht in heißem Wasser (BA., K.), sowie in Alkohol und Äther (R.), sehr leicht in Äther und Petroläther (C.). — Liefert beim Erhitzen Dipropylketon, labile β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure, β-Heptylen-δ-carbonsäure und α-Propyl-γ-valerolacton (BLAISE, BAGARD, *C. r.* **142**, 1088; *A. ch.* [8] **11**, 131).

$KC_8H_{15}O_3$. Prismen (R.). — $AgC_8H_{15}O_3$. Prismen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen mit Wasser (R.). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Krystallinische Krusten. Leicht löslich in Wasser (BA., K.). — Zinksalz. In kaltem Wasser schwer löslich (R.).

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Ziemlich dicke Flüssigkeit. Kp: 208—210° (korr.) (RAFALSKI, Ж. **13**, 237; *B.* **14**, 2069). — Wird von wäßr. Kalilauge sehr schwer, von alkoholischer leicht verseift (R.). Liefert bei der Dehydratation mittels Phosphorpentoxyds und Verseifung des entstehenden ungesättigten Esters ein Gemisch von β-Heptylen-δ-carbonsäure mit wenig der stabilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 135).

N.N'-Bis-[α-oxy-dipropylacetyl]-harnstoff $C_{17}H_{32}O_5N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Oxy-dipropylessigsäure-äthylester und Harnstoff in siedender Natriumäthylatlösung (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 292). Beim Kochen von [Oxy-dipropyl-acetyl]-cyanamid (s. u.) mit 10%iger Schwefelsäure (C., H.). — Krystalle. Erweicht bei 35°, schmilzt bei 39°. Kp_{25}: 186—188°. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser und in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — $MgC_{17}H_{30}O_5N_2$. Pulver. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem, fast unlöslich in Äther. — Quecksilbersalz. Nadeln. Löslich in sehr viel heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

[α-Oxy-dipropylacetyl]-cyanamid $C_9H_{16}O_2N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-dipropylessigsäure-äthylester und Thioharnstoff oder Guanidiniumrhodanid beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (CLEMMENSEN, HEITMAN, *Am.* **40**, 301). — Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Sublimiert unzersetzt. Sehr schwer löslich in

Äther, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit mäßig konz. Säuren oder Alkalien quantitativ in N.N'-Bis-[oxy-dipropyl-acetyl]-harnstoff über.

α-Oxy-dipropylessigsäure-nitril, Dipropylketon-cyanhydrin $C_8H_{15}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2\cdot C(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Dipropylketon und Blausäure unter Zusatz von einigen Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (ULTÉE, *R.* **28**, 7). — Flüssig. Kp_{21}: 119—120°. D^{18}: 0,9077; n_D^{18}: 1,43366 (U., *R.* **28**, 17; *B.* **39**, 1858).

1.7- oder 2.6-Dichlor-4-methylsäure-heptanol-(4), α.η- oder β.ζ-Dichlor-δ-oxy-heptan-δ-carbonsäure $C_8H_{14}O_3Cl_2 = (CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$ oder $(CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine wäßr. Lösung von α-Oxy-diallylessigsäure unter Kühlung (SCHATZKI, Ж. **17**, 73; *J. pr.* [2] **34**, 495). — Sirup.

1.2.6.7-Tetrabrom-4-methylsäure-heptanol-(4), α.β.ζ.η-Tetrabrom-δ-oxy-heptan-δ-carbonsäure $C_8H_{12}O_3Br_4 = (CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von α-Oxy-diallylessigsäure mit Brom in ätherischer Lösung unter Kühlung (SAIZEW, *A.* **185**, 189). — Krystallinisch erstarrendes Öl (S.). Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Stehen über Kalk in Bromwasserstoff und ein krystallisiertes Lacton $C_8H_{11}O_3Br_3 =$ $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2Br$ (mit CO—O-Brücke zwischen C(OH) und CH) (SCHATZKI, Ж. **17**, 75; *B.* **18** Ref., 219).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3Br_4 = (CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von (4 At.-Gew.) Brom in eine eiskalte, ätherische Lösung von (1 Mol.-Gew.) α-Oxy-diallylessigsäure-äthylester (SCHATZKI, Ж. **17**, 73; *B.* **18** Ref., 219). — Dickflüssig.

9. ***3-Äthyl-hexanol-(2)-säure-(6), δ-Oxy-γ-äthyl-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das γ-Äthyl-δ-caprolacton (Syst. No. 2459), entsteht aus γ-Aceto-n-capronsäure durch Natriumamalgam (FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 117). Das Bariumsalz entsteht aus dem Lacton durch Kochen mit Barytwasser; die freie Säure erhält man aus der Lösung des Bariumsalzes durch Zersetzung mit einer unzureichenden Menge Salzsäure bei 0° (F., C., *A.* **268**, 118, 122). — Bleibt bei —20° flüssig. — Geht langsam schon in der Kälte, schnell beim Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser in das Lacton über. — $AgC_8H_{15}O_3$. Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. Warzen. Löslich in ca. 12 Tln. siedenden Wassers, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

10. ***3-Äthyl-hexanol-(3)-säure-(6), γ-Oxy-γ-äthyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das γ.γ-Diäthyl-butyrolacton (Syst. No. 2459), entsteht aus Succinylchlorid durch Behandlung mit Zinkdiäthyl (WISCHIN, *A.* **143**, 262). Das Bariumsalz der Oxysäure erhält man durch Kochen des Lactons mit Barytwasser (EMMERT, FRIEDRICH, *B.* **15**, 1852). — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + aq$. Nadeln (aus Wasser). Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure im Vakuum. Äußerst löslich in Alkohol (E., F.). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Amorph. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (E., F.).

11. ***2.4-Dimethyl-hexanol-(4)-säure-(6), β-Oxy-β.δ-dimethyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.δ-dimethyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Methylisobutylallylcarbinols mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung, neben 2.4-Dimethyl-heptantriol-(4.6.7); die freie Säure erhält man aus dem Silbersalz mit Schwefelsäure (MARKO, Ж. **36**, 547; *C.* **1904** II, 185; *J. pr.* [2] **71**, 262). — Nicht krystallisierender Sirup. In Wasser, Alkohol, Äther löslich. — $AgC_8H_{15}O_3$. Nädelchen. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). — $Zn(C_8H_{15}O_3)_2$. Nädelchen.

12. ***2.5-Dimethyl-hexanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-ε-methyl-hexan-β-carbonsäure, α-Oxy-α.δ-dimethyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumbromid und Brenztraubensäureisoamylester (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 554). — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 72° bis 73°. Unlöslich in Ligroin.

13. ***2.5-Dimethyl-hexanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-ε-methyl-hexan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.δ-dimethyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei Einw. von Zink auf ein Gemisch von Isovaleraldehyd und α-Brom-propionsäure-äthylester; man verseift ihn mit 6%iger Kalilauge

(RAICHSTEIN, Ж. 39, 590; C. 1907 II, 1324). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Destillieren mit 20%iger Schwefelsäure α-Methyl-γ-isopropyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) und α-Methyl-β-isobutyl-acrylsäure. — $NaC_8H_{15}O_3$. F: 100°. — $AgC_8H_{15}O_3$. Flocken. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Wärzchen. In Alkohol leicht löslich. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp: 220—229° (Zers.); $Kp_{25,5}$: 119,5—120,5° (RAICHSTEIN, Ж. 39, 590; C. 1907 II, 1324).

14. ***3.3-Dimethyl-hexanol-(4)-säure-(6), β-Oxy-γ.γ-dimethyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-γ.γ-dimethyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der γ.γ-Dimethyl-γ-äthyl-acetessigsäure in Wasser mittels Natriumamalgams (BRAUN, KITTEL, *M.* 27, 812). — Plättchen (aus Äther). F: 82°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. — Gibt mit 90%iger Schwefelsäure bei 50° 3.3-Dimethyl-pentanon-(2). — $AgC_8H_{15}O_3$. Krystallinisch. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Krystallinisch.

15. ***3-Methyl-3-methylsäure-hexanol-(2), β-Oxy-γ-methyl-hexan-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-α-propyl-buttersäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α-Methyl-α-propyl-acetessigsäureäthylester in wäßr. Alkohol mit Natriumamalgam; man reinigt die Säure in Form ihres Zinksalzes (JONES, *A.* 226, 288). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Acetaldehyd und Methylpropylessigsäure. — $Zn(C_8H_{15}O_3)_2$. Krusten. In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem.

16. ***3.4-Dimethyl-hexanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-β.γ-dimethyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.γ-dimethyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-sek.-butyl-allyl-carbinol mit 3%iger Kaliumpermanganatlösung, neben 3.4-Dimethyl-heptantriol-(4.6.7) (TALIEW, Ж. 33, 33; C. 1901 I, 997). — Nicht krystallisierender Sirup. — $AgC_8H_{15}O_3$. Täfelchen oder Nädelchen. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. Häutchen. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Prismen. Löslich in Alkohol und Wasser. — $Zn(C_8H_{15}O_3)_2$. Undeutlich krystallinische Masse (aus Alkohol oder Wasser).

17. ***4-Methyl-3-methylsäure-hexanol-(5), ε-Oxy-δ-methyl-hexan-γ-carbonsäure, γ-Oxy-β-methyl-α-äthyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das β-Methyl-α-äthyl-valerolacton (Syst. No. 2459), entsteht bei der Einw. von Natriumamalgam auf rohe β-Methyl-α-äthyl-lävulinsäure, dargestellt aus rohem α-Methyl-α′-äthyl-α-aceto-bernsteinsäure-diäthylester durch Kochen mit Salzsäure (FITTIG, YOUNG, *A.* 216, 43). Das Bariumsalz der Oxysäure bildet sich beim Kochen des Lactons mit Barytwasser (F., Y.). — Die Säure zerfällt beim Freiwerden aus ihren Salzen in das Lacton und Wasser. — Silbersalz. Krystalle (aus Wasser). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$ (bei 60°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol.

18. ***3-Methoäthyl-pentanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-β-isopropyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-β-isopropyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Hydrazid $C_8H_{18}O_2N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ bezw.
$CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2$
$CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C(OH)\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Isopropyl-δ-valerolacton (Syst. No. 2459) mit Hydrazinhydrat (BLANC, *Bl.* [4] 3, 295). — Blättchen. F: 70°.

19. ***3-Äthyl-3-methylsäure-pentanol-(2), β-Oxy-γ-äthyl-pentan-γ-carbonsäure, β-Oxy-α.α-diäthyl-buttersäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer kalt gehaltenen Lösung von α.α-Diäthyl-acetessigester in verdünntem Alkohol mit Natriumamalgam; das freiwerdende Alkali neutralisiert man von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (SCHNAPP, *A.* 201, 65). — Hygroskopische Flüssigkeit (SCH.). Erstarrt nicht im Kältegemisch (SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Wasser (SCH.). — Bildet bei längerem Stehen im Vakuum Anhydroverbindungen (SCH.). Zerfällt bei der Destillation fast glatt in Acetaldehyd und Diäthylessigsäure (SCH.). Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure in der Kälte Diäthylessigsäure (BURTON, *Am.* 3, 394). Das Natriumsalz gibt mit Phosphorpentachlorid Diäthylacetylchlorid (B.).

$NaC_8H_{15}O_3 + 6H_2O$. Blättchen. Fast in jedem Verhältnis löslich in Wasser und absolutem Alkohol (SCH.). — $CuC_8H_{14}O_3$. Dunkelblaues Pulver (SCH.). — $AgC_8H_{15}O_3$. Flockiger amorpher Niederschlag (SCH.).

20. ***2.2.3-Trimethyl-pentanol-(3)-säure-(5), β-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 20 g Methyl-tert.-butyl-allyl-carbinol mit 60 g Kaliumpermanganat in sehr verdünnter gekühlter Lösung, neben 2.2.3-Trimethyl-hexantriol-(3.5.6) (GNEDIN, *J. pr.* [2] **57**, 110; TALANZEW, Ж. **32**, 69; *C.* **1900** I, 1069). Wird in Form des Silbersalzes gereinigt (T.). — Monokline (WULF) Tafeln (T.). F: 72—73° (T.). — Beim Destillieren mit Schwefelsäure entsteht β-tert.-Butyl-butyrolacton (PETSCHNIKOW, Ж. **32**, 786; *C.* **1901** I, 668). — $NaC_8H_{15}O_3$. Krystalle (T.). — $AgC_8H_{15}O_3$ (G.; T.). Nadeln. Wenig löslich (T.). — $Mg(C_8H_{15}O_3)_2$ (T.). — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$ (T.).

21. ***2.2-Dimethyl-3-methylol-pentansäure-(5), γ.γ-Dimethyl-β-oxymethyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-tert.-butyl-buttersäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das β-tert.-Butyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) entsteht: bei Behandlung des Oxyds $C_9H_{18}O_2$ [aus 2.2.3-Trimethyl-hexantriol-(3.5.6), Bd. I, S. 523] mit Chromsäuregemisch (PETSCHNIKOW, Ж. **32**, 786; *C.* **1901** I, 668); aus β-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-n-valeriansäure beim Destillieren mit Schwefelsäure (P.). Die Erdalkalisalze der γ-Oxy-β-tert.-butyl-buttersäure erhält man beim Kochen des Lactons mit Barytwasser oder Kalkmilch (P.). — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. Amorph. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen.

22. ***2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β.δ-dimethyl-pentan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Isobuttersäure und 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3), bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge auf Isobutyraldehyd (FOSSEK, *M.* **4**, 676; FRANKE, L. KOHN, *M.* **19**, 357). Durch Oxydation von 20 g 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3), gelöst in 2 Litern Wasser, mit 2 g Kaliumpermanganat, gelöst in 2 Litern Wasser, bei 3-tägigem Stehen der Mischung (FR., *M.* **17**, 91). Bei 2-wöchigem Stehen von 5 g 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-al-(1), gelöst in verdünnter Schwefelsäure, mit der wäßr. Lösung von 3,2 g Kaliumpermanganat (BRAUCHBAR, *M.* **17**, 646; MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1112). Das Acetylderivat des Nitrils entsteht aus 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-oxim-(1) und Essigsäureanhydrid (FR., *M.* **17**, 675). Der Äthylester bildet sich bei 7—9-tägigem Stehen (unter Kühlung) von 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd und trocknem Zink; man erwärmt 1—3 Stunden auf 60—70° und zersetzt am nächsten Tage mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure; man verseift den Ester durch Kochen mit Barytwasser (REFORMATSKI, *B.* **28**, 2842; MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1113).

Krystalle. F: 92° (Fo.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (Fo.). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 2,03 g (R.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,2\times10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 669; *Ph. Ch.* **22**, 175). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Diisopropylketon (FR., *M.* **17**, 93). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° eine bei ca. 165° siedende Verbindung $C_7H_{15}I$ (?) (R., *B.* **28**, 2847; Ж. **28**, 38). Gibt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) auf 140—150° α.α.γ.γ-Tetramethyl-butyrolacton (R., *B.* **28**, 2845; Ж. **28**, 32; *J. pr.* [2] **54**, 478); oberhalb 160° entsteht bei dieser Reaktion außerdem α.α-Dimethyl-β-isopropyl-äthylen (R., *B.* **28**, 2844; Ж. **28**, 33). Wird durch kochende alkoholische Kalilauge unter Bildung von 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) und Isobuttersäure gespalten (MI., SP., *M.* **22**, 1110). — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. Löslich in Wasser und Alkohol (Fo.; R., *B.* **28**, 2843). Zersetzlich (FR., *M.* **17**, 98). — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen (R., Ж. **28**, 28). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$ (getrocknet). Pulver. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (R.). — Zinksalz. In kaltem Wasser löslicher als in heißem (R.).

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Gelbliches Öl. Kp_{140}: 160°; $Kp_{738,5}$: 221—222° (REFORMATSKI, *B.* **28**, 2843; Ж. **28**, 26). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Acetat des Nitrils, β-Acetoxy-α.α.γ-trimethyl-n-valeriansäure-nitril $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Bei 9-stündigem Erhitzen von 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-oxim-(1) mit Essigsäureanhydrid auf 120° (FRANKE, *M.* **17**, 675). — Flüssig. Kp_{16}: 112°.

23. ***2.2.4-Trimethyl-pentanol-(4)-säure-(5), β-Oxy-δ.δ-dimethyl-pentan-β-carbonsäure, α-Oxy-α.γ.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot$

$C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben dem Oxyd $(CH_3)_2C\cdot C(OH)\cdot C(CH_3)_2$ (O—|) und Trimethylessigsäure, bei der Oxydation von Diisobutylen (Bd. I, S. 223) durch Kaliumpermanganat (BUTLEROW, Ж. 14, 201; *B.* 15, 1575). — *Darst.* Man läßt 5 Tle. Diisobutylen mit einer Lösung von 9 Tln. Kaliumpermanganat in 180 Tln. Wasser einige Tage stehen, erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung, filtriert und destilliert. Mit den Wasserdämpfen geht das Oxyd $C_8H_{16}O_2$ über. Den Destillationsrückstand zieht man mit Alkohol aus; die alkoholische Lösung wird eingedampft; die verbleibenden Kaliumsalze zerlegt man mit verdünnter Schwefelsäure; die freien Säuren äthert man aus. Man entwässert die ätherische Lösung durch Natriumsulfat und destilliert, bis das Thermometer auf 260° gestiegen ist. Das bis dahin nicht Übergegangene erstarrt nach einigem Stehen, es wird abgepreßt und einige Male aus Wasser umkrystallisiert (B.). — Nädelchen oder (bei langsamem Krystallisieren) Prismen. F: 107° Destilliert teilweise unzersetzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $AgC_8H_{15}O_3$. Krystallpulver (aus heißem Wasser).

24. ***2.4-Dimethyl-3-methylsäure-pentanol-(3), γ-Oxy-β.δ-dimethyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Oxy-α-isopropyl-isovaleriansäure, α-Oxy-diisopropylessigsäure*** $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BARYLOWITSCH, *B.* **28**, 2463; Ж. **28**, 42. — *B.* Durch Einw. von 30 g Natrium auf 100 g Isobuttersäureäthylester in absolut-ätherischer Lösung. Man gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, trennt die alkalische Lösung ab, säuert sie mit Schwefelsäure an und äthert die α-Oxy-diisopropylessigsäure aus; man reinigt sie durch Destillation mit Wasserdampf und Überführung in das Bariumsalz; das gleichzeitig entstandene neutrale Öl ist der Äthylester der α-Äthoxy-diisopropylessigsäure (WOHLBRÜCK, *B.* **20**, 2334; HANTZSCH, *A.* **249**, 59). α-Oxy-diisopropylessigsäure bildet sich neben α-Oxy-isovaleriansäure-äthylester aus Oxalsäurediäthylester durch Einw. von Isopropyljodid und Zink (MARKOWNIKOW, *Z.* **1870**, 516). — Nadeln. F: 111—112° (B.), 110—111° (H.). Sublimierbar (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,27\times10^{-4}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 671; *Ph. Ch.* **22**, 179). — Wird von Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon oxydiert (M.). Gibt mit Jodwasserstoffsäure auf 100° erhitzt anscheinend Isopropyljodid (M.). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) auf 135—140° in Wasser, Kohlendioxyd und α.α-Dimethyl-β-isopropyläthylen (B.; vgl. M.). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln (M.; W.). — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$ (H.). — Zinksalz. Flockiger Niederschlag (M.; B.).

α-Äthoxy-diisopropylessigsäure-äthylester $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(O\cdot C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Siehe α-Oxy-diisopropylessigsäure (HANTZSCH, *A.* **249**, 56; vgl. WOHLBRÜCK, *B.* **20**, 2333; BRÜGGEMANN, *A.* **246**, 147). — Ätherisch riechendes Öl (H.). Kp: 181—181,5° (korr.) (H.). — Liefert mit alkoholischer Kalilauge α-Oxy-diisopropylessigsäure (H.).

9. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{18}O_3$.

1. ***Nonanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-octan-α-carbonsäure, α-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-pelargonsäure-äthylester mit Kalilauge (BLAISE, *Bl.* [3] **31**, 491). — Blättchen. F: 70° (B., *C. r.* **138**, 698; *Bl.* [3] **31**, 491). — Liefert bei der Destillation Octanal, das Lactid der α-Oxy-pelargonsäure (Syst. No. 2759) und wahrscheinlich Nonen-(2)-säure-(1) (B., *Bl.* [3] **31**, 492).

α-Acetoxy-pelargonsäure $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-pelargonsäure mit Acetylchlorid (BLAISE, *Bl.* [3] **31**, 492). — Flüssig. Kp_{10}: 171° bis 174° (geringe Zers.) (B., *C. r.* **138**, 698; *Bl.* [3] **31**, 492).

α-Oxy-pelargonsäure-äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-pelargonsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (BLAISE, *Bl.* [3] **31**, 491). — Nadeln. F: 23—24° (B., *C. r.* **138**, 698; *Bl.* [3] **31**, 491).

2. ***Nonanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-octan-α-carbonsäure, β-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Hexylallylcarbinol mit Kaliumpermanganatlösung, neben Önanthsäure und Decantriol-(1.2.4) (WAGNER, *B.* **27**, 2736). — Nadeln. F: 48—51°. — $AgC_9H_{17}O_3$. Nadeln.

3. ***Nonanol-(7)-säure-(1), ζ-Oxy-octan-α-carbonsäure, ζ-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der ζ-Keto-pelargonsäure mit Zinkstaub und Kalilauge in Gegenwart von Platin (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1773). — Kp_{25}: 204°. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure unter Umlagerung γ-n-Amyl-butyrolacton.

4. ***4-Äthylsäure-heptanol-(4).*** ***β-Oxy-β-propyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-propyl-n-capronsäure, β.β-Dipropyl-hydracrylsäure*** $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 10 g Dipropylallylcarbinol mit einer Lösung von 27 g Kaliumpermanganat in 540 g Wasser; man trennt von gleichzeitig entstandener Oxalsäure durch Überführung in das Calciumsalz, das in Wasser löslich ist (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] **23**, 197). Der Äthylester entsteht bei 3 Monate langem Stehen von Chloressigester mit Butyron und Zink; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (REFORMATSKI, Ж. **22**. 58). — Sirup. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SCH.). — $Cu(C_9H_{17}O_3)_2$ (bei 100°). Grüne zähe Masse. Sehr schwer löslich in Wasser (SCH.). — $AgC_9H_{17}O_3$. Prismatische Krystalle (SCH.). — $Ca(C_9H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Krusten (SCH.). — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Krusten. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 8,54 Tle. wasserfreies Salz (SCH.). — $Pb(C_9H_{17}O_3)_2$. Pflasterartig. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 19,5° 1,59 Tle. Salz (SCH.).

5. ***2-Methyl-3-methylsäure-heptanol-(6), ζ-Oxy-β-methyl-heptan-γ-carbonsäure, δ-Oxy-α-isopropyl-n-capronsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. Linksdrehende Form. *B.* 15 g Umbellulonsäure $C_9H_{14}O_3$ (Syst. No. 1284) werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit Natriumäthylat alkalisch gemacht und erst mit 10 g Natrium und dann nochmals mit 100 ccm Alkohol und 10 g Natrium reduziert (TUTIN, *Soc.* **91**, 272). — Öl. — Geht beim Erhitzen in das Lacton (Syst. No. 2459) über. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Essigsäure und Isopropylbernsteinsäure. — $AgC_9H_{17}O_3$. Nadeln (aus Wasser).

6. ***2-Methyl-5-methylsäure-heptanol-(6), β-Oxy-ζ-methyl-heptan-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-isoamyl-buttersäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von α-Isoamyl-acetessigester mit Natriumamalgam (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* **75**, 918). — Öl. Kp_{50}: 195°. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α-Isoamyl-crotonsäure und Wasser. — $AgC_9H_{17}O_3$. Weißer amorpher Niederschlag.

7. ***2.6-Dimethyl-heptanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-ζ-methyl-heptan-β-carbonsäure, α-Oxy-α.ε-dimethyl-önanthsäure, α-Oxy-β-isoamyl-isobuttersäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylisohexylketon in der 4-fachen Menge Äther und läßt unter Kühlung 1 Mol.-Gew. konz. Salzsäure zutropfen. Nach 10 bis 13 Tagen wird die ätherische Lösung abgegossen und mit dem doppelten Volum konz. Salzsäure versetzt, mit der sie 8 Tage stehen bleibt. Die Säure wird durch Wasserdampf von unverändertem Keton befreit (AUWERS, *B.* **32**, 2574; AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* **75**. 920). — Nadeln (aus Ligroin) (AUW.); Platten (aus Petroläther) (AUD., P., R.). F: 77° (AUW.), 76° (AUD., P., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin (AUW.). — $AgC_9H_{17}O_3$ (AUW.).

Methylester $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure durch Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (AUWERS, *B.* **32**, 2575). — Flüssig. Kp_{760}: 215°; Kp_{43}: 127°.

8. ***2.6-Dimethyl-heptanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-ζ-methyl-heptan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α.ε-dimethyl-önanthsäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Destillation von α-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure $C_4H_9 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CH_3$ / O ——— CO entsteht sehr wenig α-Methyl-γ-isobutyl-butyrolacton; es liefert mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-α.ε-dimethyl-önanthsäure (FITTIG, FEIST, *A.* **255**, 117). — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$ (bei 100°). Langsam (über Schwefelsäure) erstarrender Sirup.

9. ***2.6-Dimethyl-heptanol-(2 oder 6)-säure-(1), β- oder ζ-Oxy-ζ-methyl-heptan-β-carbonsäure, α- oder ε-Oxy-α.ε-dimethyl-önanthsäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

6- oder 2-Brom-2.6-dimethyl-heptanol-(2 oder 6)-säure-(1), ε- oder α-Brom-α- oder ε-oxy-α.ε-dimethyl-önanthsäure $C_9H_{17}O_3Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1504; RU., ALTENBURG, *B.* **41**, 3953. — *B.* Durch 24-stündige Einw. von bei 0° mit HBr gesättigtem Eisessig auf α-Cinensäure $C_9H_{16}O_3$ (Syst. No. 2572) (RUPE, RONUS, *B.* **34**, 2196). Durch 2-stündiges Erwärmen von β-Cinensäure mit gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 56° (RU., ALTENBURG, *B.* **41**, 3954). — Nädelchen (aus viel Ligroin oder Ligroin + Äther). F: 97—98° (RU., RO.), 96° (RU., A.). Leicht löslich, außer in Ligroin (RU., RO.). — Geht durch Kochen mit Wasser

oder wäßr. Alkalien in Cinogensäure $C_9H_{18}O_4$ (S. 404) über (Ru., Ro.). Gibt beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge 2.6-Dimethyl-heptenolsäure-(1) (Ru., Ro.).

10. ***2.2.5-Trimethyl-hexanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β.ε-dimethyl-hexan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α.δ-trimethyl-n-capronsäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben Isobutyraldehyd bei 7-tägigem Stehen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit Zink; man verseift den Ester mit Barytwasser (Kukulesko, Ж. **28**, 294). — Täfelchen (aus heißem Wasser). F: 81° (K.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,5 Tle.; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,47\times 10^{-5}$ (Schischkowski, Ж. **28**, 297; *Ph. Ch.* **22**, 175). — Zerfällt bei der Destillation mit Schwefelsäure (1 : 1), teilweise auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 100°, in Wasser und α.α-Dimethyl-γ-isopropyl-butyrolacton (K.). — $KC_9H_{17}O_3 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $AgC_9H_{17}O_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (K.). — $Ca(C_9H_{17}O_3)_2$. Warzen (K.). — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2 + 8H_2O$. Krystalle (K.).

Dieselbe (?) Säure entsteht durch Oxydation von 2.2.5-Trimethyl-hexandiol-(1.3) mit Permanganat bei 10-tägigem Stehenlassen (Lilienfeld, Tauss, *M.* **19**, 62). — Krystallkuchen. F: 69—70°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit saurer Permanganatlösung Isobuttersäure und Isovaleriansäure. — $AgC_9H_{17}O_3$. Blättchen.

11. ***2-Methyl-3-methoäthyl-pentanol-(3)-säure-(5), β-Oxy-γ-methyl-β-isopropyl-butan-α-carbonsäure, β.β-Diisopropyl-hydracrylsäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Diisopropylallylcarbinol mit Kaliumpermanganat (Lebedinsky, Ж. **13**. 38; *J. pr.* [2] **23**, 24). — Sirup. — $AgC_9H_{17}O_3$. — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$.

10. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{20}O_3$.

1. ***Decanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-nonan-α-carbonsäure, α-Oxy-caprinsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-caprinsäure durch Kochen mit Kalilauge (Bagard, *Bl.* [4] **1**, 310, 348). — Krystalle (aus Chloroform oder Petroläther). F: 70,5°. — Zerfällt bei der Destillation unter normalem Druck in Nonanal, CO_2 und H_2O.

α-Acetoxy-caprinsäure $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-caprinsäure und Acetylchlorid (Bagard, *Bl.* [4] **1**, 350). — Krystalle (aus Petroläther). F: 40°. Leicht löslich in Petroläther.

α-Oxy-caprinsäure-methylester $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-caprinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (Bagard, *Bl.* [4] **1**, 350). — Blättchen (aus Petroläther). F: 30°.

2. ***Decanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-nonan-α-carbonsäure, γ-Oxy-caprinsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der γ-Oxycaprinsäure, das γ-Hexyl-butyrolacton (Syst. No. 2459), entsteht: aus γ-Brom-caprinsäure beim Erwärmen mit Sodalösung (Fittig, Schneegans, *A.* **227**, 92); bei der Destillation von γ-Hexyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) (F., Sch., *A.* **227**, 89); aus dem Oxim der λ-Oxy-ϑ-keto-stearinsäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° (Goldsobel, *B.* **27**, 3126). Aus dem Lacton erhält man beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-caprinsäure; die freie γ-Oxy-caprinsäure erhält man aus dem Bariumsalz durch Zersetzen mit einer unzureichenden Menge Salzsäure (F., Sch., *A.* **227**, 93). — Krystalle. — Geht beim Stehen über Schwefelsäure, rasch beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, in das Lacton über. — $AgC_{10}H_{19}O_3$. Nadeln (aus heißem Wasser). — $Ba(C_{10}H_{19}O_3)_2 + H_2O$. Tafeln (beim Verdunsten der wäßr. Lösung im Exsiccator). Löslich in heißem Alkohol.

3. ***2-Methyl-nonanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-nonan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α-methyl-pelargonsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Hydrazid $C_{10}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ oder

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; O\text{———}C(OH)\cdot NH\cdot NH_2 \end{array}$$

. *B.* Aus α-Methyl-γ-n-amyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (Blaise, Luttringer, *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 1102). — F: 116°.

4. ***2-Methyl-nonanol-(5)-säure-(1), ε-Oxy-nonan-β-carbonsäure, δ-Oxy-α-methyl-pelargonsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Hydrazid $C_{10}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot C(OH) \cdot NH \cdot NH_2$ (mit $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ als Ringglied). *B.* Aus α-Methyl-δ-butyl-δ-valerolacton (Syst. No. 2459) und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (BLAISE, LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 1104). — F: 76°.

5. ***2-Methylol-nonansäure-(1), α-Oxy-nonan-β-carbonsäure, α-Oxymethyl-pelargonsäure, α-n-Heptyl-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von α-Brom-pelargonsäure-äthylester mit Polyoxymethylen in Gegenwart von Zink und Benzol; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 651). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 47—48°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Äther. — $KC_{10}H_{19}O_3$. Blättchen (aus absolutem Alkohol).

Äthylester $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Kp_{22}: 165—166° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 651).

6. ***3-Methyl-nonanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-β-methyl-octan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-methyl-pelargonsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylhexylketon und Jodessigester in Gegenwart von Magnesium und Äther (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1208). — Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit. Kp_{17}: 138° (geringe Zers.). — Verwandelt sich beim Kochen mit Eisessig und Zinkchlorid in β-Hexyl-crotonsäure-äthylester.

7. ***2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8), ε-Oxy-β.ζ-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, ε-Oxy-β.ζ-dimethyl-caprylsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Feste 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8)*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 47 g 2,6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8), gelöst in 600 g heißem absolutem Alkohol, mit 80 g zerschnittenem Natrium, Versetzen der Flüssigkeit mit Wasser, Verjagen des Alkohols und Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man ein sirupöses Produkt der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_3$ (BAEYER, ÖHLER, *B.* **29**, 29); dieses spaltet bei der wiederholten Destillation unter 20 mm Druck Wasser ab unter Bildung zweier stereoisomerer β-Methyl-ε-isopropyl-ε-n-caprolactone vom Schmelzpunkt 47° bezw. 8—10° (s. Syst. No. 2459) (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **32**, 3620); das höher schmelzende Lacton entsteht auch aus Menthon durch Behandlung mit CAROschem Reagens (Gemisch von Kaliumpersulfat, konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat) (B., VILLIGER, *B.* **32**, 3628; **33**, 860). Das höher schmelzende Lacton gibt beim Kochen mit Natronlauge die feste 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8), das niedriger schmelzende Lacton die flüssige 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8) (B., S.). — Nädelchen. F: 66,5° (B., V.), 65° (B., S.). Schwer löslich in Wasser (B., S.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung 2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) (B., S.).

Äthylester $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das bei der Oxydation von Menthon mit CAROschem Reagens entstehende, bei 47° schmelzende Lacton $C_{10}H_{18}O_2$ läßt man 24 Stunden mit alkoholischer Schwefelsäure stehen (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 860). Entsteht auch aus Menthon durch Behandlung mit CAROschem Reagens in alkoholischer Lösung (B., V.). — Flüssig. Kp_{15}: 152—155°. — Liefert bei der Verseifung die feste 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(1).

b) ***Flüssige 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8)*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Siehe die feste Säure. — Flüssig. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch dieselbe 2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) wie die feste Modifikation (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **32**, 3623). — $AgC_{10}H_{19}O_3$. Krystalle (aus Wasser).

8. ***2.6-Dimethyl-octanol-(6)-säure-(8), β-Oxy-β.ζ-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.ζ-dimethyl-caprylsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-heptanon-(6) und Jodessigester in Gegenwart von Magnesium und Äther (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1208). — Verwandelt sich beim Kochen mit Eisessig und Zinkchlorid in β-Isohexyl-crotonsäure-äthylester.

9. ***3-Methoäthyl-heptanol-(6)-säure-(1), ε-Oxy-β-isopropyl-hexan-α-carbonsäure, ε-Oxy-β-isopropyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben ihrem Lacton (Syst. No. 2459) und 3-Methoäthylhepten-(5)-säure-(1) bei Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid der 6-Amino-3-methoäthyl-heptansäure-(1) in wäßr. Lösung (WALLACH, *A.* **323**, 328). Das Lacton entsteht ferner aus Tetrahydrocarvon bei Behandlung mit CAROschem Reagens (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3629). Es gibt beim Kochen mit Natronlauge die Oxysäure (B., V.). — Dickflüssige, nicht zu reinigende Masse. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig 3-Methoäthylheptanon-(6)-säure-(1) (F: 37—38°) (W.; B., V.), bei weitergehender Oxydation mittels Chromsäuregemisches β-Isopropyl-glutarsäure (W.).

Äthylester $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Amino-3-methoäthyl-heptansäure-(1)-äthylester mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung. — Flüssig. Kp_{13}: 152—155° (WALLACH, *A.* **323**, 327).

10. ***2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptanol-(4), δ-Oxy-β.ζ-dimethyl-heptan-γ-carbonsäure, β-Oxy-δ-methyl-α-isopropyl-n-capronsäure, α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure von Wohlbrück, Hantzsch und von Protopopow, Reformatski*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. Nach KOHN (*M.* **18**, 195) muß diese Säure eine andere Konstitution haben. Möglicherweise ist sie als α-Oxy-diisobutylessigsäure (s. u. No. 11) aufzufassen (Redaktion des BEILSTEIN-Handbuches). — *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureäthylester; man trägt das Reaktionsgemisch in Wasser ein und isoliert die Säure aus der wäßrig-alkalischen Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure (WOHLBRÜCK, *B.* **20**, 2337). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Äthoxy-δ-methyl-α-isopropyl-n-capronsäure-äthylester (s. u.) mit Natrium (WOHLBRÜCK, *B.* **20**, 2338) oder besser beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 110° (HANTZSCH, *A.* **249**, 65). Der Äthylester entsteht durch Einw. eines Gemisches äquivalenter Mengen von α-Brom-isovaleriansäureester und Isovaleraldehyd auf frisch ausgeglühtes Zink; man verseift ihn mit Barytwasser oder Natronlauge (PROTOPOPOW, REFORMATSKI, Ж. **33**, 242; *C.* **1901** II, 30). — Nadeln (aus Alkohol) (W.). F: 120° (W.), 120—121° (P., R.). Sublimierbar (W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,99 \times 10^{-5}$ (P., R.). — $NaC_{10}H_{19}O_3$. Leimartige Masse (P., R.). — $3AgC_{10}H_{19}O_3 + Ag \cdot OH$. Krystallinischer Niederschlag (aus heißem Wasser) (W.). — $Ba(C_{10}H_{19}O_3)_2$. Prismen (aus Wasser) (W.). — $Ba(C_{10}H_{19}O_3)_2 + Ba(OH)_2$. Leimartige Masse (P., R.).

Äthylester $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. $Kp_{140-150}$: 188—190° (P., R., Ж. **33**, 242; *C.* **1901** II, 30).

Äthyläther des α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure-äthylesters, β-Äthoxy-δ-methyl-α-isopropyl-n-capronsäure-äthylester $C_{14}H_{28}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 38 g Natrium in 100 g Isovaleriansäureäthylester, verdünnt mit dem gleichen Volumen absol. Äther, neben α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure (s. o.) (WOHLBRÜCK, *B.* **20**, 2336; HANTZSCH, *A.* **249**, 64; vgl. GREINER, *Z.* **1866**, 461). — Flüssig. Kp_{720}: 216—216,5° (H.). — Wird von alkoholischer Kalilauge bei 110° zu α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure verseift (H.).

b) ***α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure von Kohn und von Rainer*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. KOHN, *M.* **18**, 195. — *B.* Aus Isovaleraldol, dargestellt aus reinem Isopropylacetaldehyd, durch Oxydation mittels Silberoxyds oder Kaliumpermanganats, neben Isovaleriansäure (RAINER, *M.* **25**, 1046; vgl. KOHN, *M.* **18**, 195). — Nadeln (aus Äther). F: 81—82° (R.). Kp: 240° bis 244° (teilweise Zers.); Kp_{18}: 163° (R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (R.).

11. ***2.6-Dimethyl-4-methylsäure-heptanol-(4), δ-Oxy-β.ζ-dimethyl-heptan-δ-carbonsäure, α-Oxy-γ-methyl-α-isobutyl-n-valeriansäure, α-Oxy-diisobutylessigsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Vgl. die Bemerkung bei der α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure vom Schmelzpunkt 120° (s. o. No. 10, a). — *B.* Beim Leiten von Luft durch eine kalte alkalische Isovaleroinlösung, neben Isovaleriansäure (BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1224). Durch Behandlung des α-Brom-diisobutylessigsäureesters mit alkoholischer Kalilauge (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 66). — Nadeln (aus Wasser). F: 119,5—120° (BA., K.), 123—124° (BE., P.). Sublimiert leicht. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (BA., K.), leicht in heißem Petroläther (BE., P.).

12. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = HO\cdot C_9H_{18}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lycopodiumölsäure $C_{16}H_{30}O_3$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (LANGER, *Ar.* **227**, 262). — Schuppen. F: 116°. — $AgC_{10}H_{19}O_3$.

11. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{22}O_3$.

1. ***Undecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-decan-α-carbonsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-undecansäure (erhalten durch Bromierung des Undecansäurechlorids und Zersetzung des entstandenen α-Brom-undecansäure-chlorids mit Wasser) durch Behandlung mit Kalilauge (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 310, 354). — Nadeln (aus Petroläther oder Chloroform). F: 69°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt bei der Destillation unter normalem Druck in Wasser, Kohlenoxyd und Decanal; daneben entsteht wenig Octyläthylen.

Äthylester $C_{13}H_{26}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-undecansäure mit Alkohol und HCl (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 356). — Krystalle (aus Chloroform). F: 33°.

2. ***Undecanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-decan-α-carbonsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das γ-Undecalacton (Syst. No. 2459), entsteht aus ι.κ-Undecylensäure mit Schwefelsäure bei 80°. Aus dem Lacton erhält man die Oxysäure durch Lösen in Alkali und nachfolgendes Ansäuern (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **40**, 838; *C.* **1908** II, 1415). — F: 34°. — Spaltet bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab und geht in γ-Undecalacton über.

3. ***Undecanol-(11)-säure-(1), κ-Oxy-decan-α-carbonsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Aus κ-Brom-decan-α-carbonsäure in alkalischer Lösung durch Erwärmen mit Silberhydroxyd (WALKER, LUMSDEN, *Soc.* **79**, 1193). — Nadeln (aus Wasser). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Benzol, schwer in Ligroin. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,04 Tle. — Gibt bei der Oxydation Undecandisäure. — $Ca(C_{11}H_{21}O_3)_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. ***Derivat einer Undecanolsäure von ungewisser Hydroxylstellung.***

ι- oder κ-[Undecen-(11)-oyl-(1)-oxy]-decan-α-carbonsäure, „Diundecylensäure" $C_{22}H_{40}O_4 = CH_2{:}CH\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ oder $CH_2{:}CH\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von ι.κ-Undecylensäure über 300°, neben Polyundecylensäure; man fraktioniert das Produkt bei 15 mm und fängt das bei 265—275° Übergehende besonders auf; dieser Anteil wird bei 15 mm bis auf 250° erhitzt, dann abgekühlt und aus verdünntem Alkohol (im Kältegemisch) umkrystallisiert (KRAFFT, BRUNNER, *B.* **17**, 2986). Aus 10- oder 11-Jod-undecansäure mit undecylensaurem Silber (BRUNNER, *B.* **19**, 2226). — Krystalle. F: 29—30° (K., B.). Kp_{15}: 275° (K., B.). — Nimmt 2 At.-Gew. Brom auf (B.). Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 130° entstehen Undecylensäure und andere Körper (B.). — $AgC_{22}H_{39}O_4$ (K., B.). — $Ca(C_{22}H_{39}O_4)_2$. Niederschlag (B.). — $Ba(C_{22}H_{39}O_4)_2$. Niederschlag (B.).

5. ***3-Äthyl-nonanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-äthyl-octan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-äthyl-pelargonsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-β-äthyl-pelargonsäure (erhalten durch Bromierung des β-Äthyl-pelargonsäurechlorids und Zersetzung des entstandenen α-Brom-β-äthyl-pelargonsäure-chlorids mit Wasser) durch Behandlung mit Kalilauge (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 310, 361). — Krystalle (aus Petroläther). F: 47°. — Zerfällt bei der Destillation unter normalem Druck unter Bildung von 3-Methylal-nonan und 3-Methylen-nonan (?) (Bd. I, S. 223).

Äthylester $C_{13}H_{26}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus roher α-Oxy-β-äthyl-pelargonsäure mit Alkohol und HCl (B., *Bl.* [4] **1**, 361). — Flüssig. Kp_{15}: 148—150°.

6. ***2.2-Dimethyl-nonanol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β-methyl-nonan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-pelargonsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei 8-tägigem Stehen, anfangs unter Kühlung, von 40 g Önanthol mit 72 g α-Brom-isobuttersäureester und frisch ausgeglühtem, granuliertem Zink; man verseift den Ester mit Natronlauge (BARYLOWITSCH, Ж. **28**, 360). — Sirup (B.). Sehr wenig löslich in Wasser (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,9\times 10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 667; *Ph. Ch.* **22**, 175). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wie auch beim Erhitzen mit 80%iger Jodwasserstoffsäure auf 100°, oder mit Phosphorpentoxyd auf 125° in Wasser und ein Lacton. — $NaC_{11}H_{21}O_3 + 9H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 94—97°, wasserfrei bei 145—147° (B.). — $Cu(C_{11}H_{21}O_3)_2$. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Ligroin (B.). — $Ca(C_{11}H_{21}O_3)_2 + 8H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther (B.).

7. ***2.6-Dimethyl-3-methylol-4-methylsäure-heptan, β.ζ-Dimethyl-γ-oxymethyl-heptan-δ-carbonsäure, γ-Oxy-β-isopropyl-α-isobutyl-buttersäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Die Oxysäure bezw. ihr Lacton, das β-Isopropyl-α-isobutyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) entsteht: aus Natriumisoamylat durch Einw. von Kohlenoxyd bei 180—190°, neben anderen Produkten (BEATTY, *Am.* **30**, 225, 229); beim Erhitzen von Äthylformylanilin mit Natriumisoamylat, neben anderen Produkten (NEF, *A.* **318**, 151). Aus dem Lacton erhält man die Oxysäure durch Lösen in Alkalien (N.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure (N.). — $Ca(C_{11}H_{21}O_3)_2$ (bei 100°). Pulver (N.).

12. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{24}O_3$.

1. ***Dodecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-undecan-α-carbonsäure, α-Oxy-laurinsäure*** $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2—3-stündiges Kochen von 200 g α-Brom-laurinsäure mit einer Lösung von 125 g Kaliumhydroxyd in 2 Liter Wasser (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1124). — Krystalle (aus Chloroform). F: 73—74° (G.). — Liefert bei der Destillation Undecanal (BLAISE, *C. r.* **138**, 699; *Bl.* [3] **31**, 492). Geht durch gemäßigte Oxydation mittels Bleisuperoxyds und stark verdünnter Schwefelsäure (1 : 30) in Undecanal über (BL., G., *Bl.* [3] **29**, 1202). — $NaC_{12}H_{23}O_3$. Unbeständige Krystallmasse (G.). — $KC_{12}H_{23}O_3$ (G.). — $Cu(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Hellblauer Niederschlag (G.). — $Pb(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Weißer Niederschlag (G.).

α-Acetoxy-laurinsäure $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-laurinsäure und Acetylchlorid (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1126). — Krystalle (aus Petroläther). F: 47°.

α-Oxy-laurinsäure-äthylester $C_{14}H_{28}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer absolut-alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff unterhalb 40° bis 50° (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1126). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°.

α-Acetoxy-laurinsäure-äthylester $C_{16}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-laurinsäure-äthylester und Acetylchlorid (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1127). — Flüssig. Kp_{13}: 172—173°.

2. ***2-Methyl-undecanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-undecan-β-carbonsäure*** $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Methylnonylketon-cyanhydrin durch längeres Erwärmen mit konz. Salzsäure (CARETTE, *C. r.* **134**, 478). — Krystalle. F: 46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylnonylketon-cyanhydrin bei kurzer Behandlung mit konz. Salzsäure (CARETTE, *C. r.* **134**, 478). — Plättchen. F: 86—87°. Löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt bei Behandlung mit konz. Salzsäure 2-Methyl-undecanol-(2)-säure-(1).

Nitril, Methylnonylketon-cyanhydrin $C_{12}H_{23}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Methylnonylketon und Blausäure bei Gegenwart von etwas Ammoniak (CARETTE, *C. r.* **134**, 477). — Farbloses Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit starker Salzsäure das entsprechende Amid, bei längerem Erhitzen mit starker Salzsäure 2-Methyl-undecanol-(2)-säure-(1) neben einer bei 185° schmelzenden, stickstoffhaltigen Verbindung.

3. ***2.8-Dimethyl-5-methylsäure-nonanol-(5), ε-Oxy-β.ϑ-dimethyl-nonan-ε-carbonsäure, α-Oxy-diisoamylessigsäure*** $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten aus Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink; man verseift den Ester durch Kochen mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **142**, 3, 9, 13). Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Äthoxalylchlorid in 2 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumjodid (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1201). — Seidenartige Fasern. F: 122° (F., D.). Sublimierbar (F., D.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Äther (F., D.). — $Ba(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (F., D.).

Äthylester $C_{14}H_{28}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Siehe die Säure. — Kp: 262°; D^{18}: 0.9137 (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **142**, 9).

Isoamylester $C_{17}H_{34}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch gelindes Erwärmen äquivalenter Mengen von Oxalsäurediisoamylester, Isoamyljodid und Zink und Destillieren des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben anderen Produkten (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **142**, 17). — Flüssig. Kp: 280—290°.

4. ***Sabininsäure*** $C_{12}H_{24}O_3 = HO \cdot C_{11}H_{22} \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Wachses von Juniperus Sabina, neben Juniperinsäure (S. 362) (BOUGAULT, BOURDIER, *C. r.* **147**, 1313). —

Darst. Vgl. bei Juniperinsäure. — Krystalle (aus Benzol). F: 84°. Leichter löslich als die Juniperinsäure; leicht löslich in Alkohol, ziemlich in heißem Benzol, löslich zu etwa 10% in Aceton, sehr wenig in kaltem Benzol (BOUG., BOUR., *C.* **1909** II, 718). — Die Salze sind im allgemeinen leichter löslich als diejenigen der Juniperinsäure (BOUG., BOUR., *C.* **1909** II, 718). — Natriumsalz. Ziemlich löslich in reinem Wasser, löslich in 4%iger Kochsalzlösung, unlöslich in konz. Kochsalzlösung (BOUG., BOUR., *C.* **1909** II, 718).

Acetylderivat der Sabininsäure $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{11}H_{22}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylierung der freien Säure mit Eisessig unter Zusatz von etwas HCl (BOUGAULT, BOURDIER, *C.* **1909** II, 718). — F: 43°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

5. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{12}H_{24}O_3$ (?) $= HO\cdot C_{11}H_{22}\cdot CO_2H$ (?) ***aus Convolvulin.*** *B.* Man spaltet Convolvulin (Syst. No. 4776) mit Barytwasser und erhitzt das neben Convolvulinsäure und d-Methyläthylessigsäure erhaltene, früher „Purginsäure" (vgl. KROMER, *Ar.* **239**, 389) genannte amorphe, ätherlösliche Produkt mit alkoholischer Salzsäure (HOEHNEL, *Ar.* **234**, 670; *C.* **1897** I, 419). — Fast farblose, feinblättrige Masse. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{12}H_{23}O_3$. Weißer Niederschlag. — $Cu(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Grün. In Alkohol löslich.

Methylester $C_{13}H_{26}O_3$ (?) $= HO\cdot C_{11}H_{22}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid in der Kälte (HOEHNEL, *Ar.* **234**. 672; *C.* **1897** I, 419). — Gelbliche, bei —25° fest werdende Flüssigkeit.

6. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{12}H_{24}O_3 = HO\cdot C_{11}H_{22}\cdot CO_2H$ ***aus Ipomoea purpurea.*** *V.* In Ipomoea purpurea Roth (POWER, ROGERSON, *C.* **1908** II. 887). — F: 69—70°.

13. Tridecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-dodecan-α-carbonsäure $C_{13}H_{26}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

B. Aus α-Brom-tridecansäure beim Kochen mit verd. Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1905). — Platten (aus Chloroform). F: 78°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Benzol.

14. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{28}O_3$.

1. ***Tetradecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-tridecan-α-carbonsäure, α-Oxy-myristinsäure*** $C_{14}H_{28}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-myristinsäure beim Kochen mit verdünnter Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1903; vgl. HELL, TWERDOMEDOW, *B.* **22**, 1746). — Platten (aus Chloroform). F: 81,5—82° (LE S.). Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Chloroform und Petroläther (LE S.). — Liefert beim Erhitzen Tridecanal (LE S.; BLAISE, *C. r.* **138**, 699; *Bl.* [3] **31**, 493) neben dem Lactid der α-Oxy-myristinsäure $C_{28}H_{52}O_4$ (Syst. No. 2759) (LE S.). — $AgC_{14}H_{27}O_3$. Weißer gelatinöser Niederschlag. Schwärzt sich am Licht (H., T.). — $Ba(C_{14}H_{27}O_3)_2$. Flockiger Niederschlag. In kaltem Wasser wenig löslich, in heißem noch schwerer (H., T.).

Amid $C_{14}H_{29}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Tridecanal-cyanhydrin beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1904). — Platten (aus Alkohol). F: 150°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol.

Nitril $C_{14}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Tridecanal in Äther beim Schütteln mit Kaliumcyanidlösung (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1904). — Platten (aus Petroläther). F: 44,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol.

2. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{14}H_{28}O_3 = HO\cdot C_{13}H_{26}\cdot CO_2H$ ***aus dem äther. Öl der Früchte von Angelica Archangelica.*** *V.* Frei (?) im ätherischen Öle der Früchte von Angelica Archangelica L. (R. MÜLLER, *B.* **14**, 2480). — Blättchen (aus Alkohol). F: 51°. Undestillierbar. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $KC_{14}H_{27}O_3 + H_2O$. Warzen (aus Alkohol). In kaltem Wasser etwas schwer löslich. Verhält sich wie eine Seife. — $Cu(C_{14}H_{27}O_3)_2$. Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $AgC_{14}H_{27}O_3$. Voluminöser Niederschlag. Schwärzt sich am Licht. — $Ca(C_{14}H_{27}O_3)_2$ (bei 100°). Nadelbüschel (aus heißem Wasser). — $Ba(C_{14}H_{27}O_3)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser. — $Pb(C_{14}H_{27}O_3)_2$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser.

15. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{30}O_3$.

1. ***Pentadecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-tetradecan-α-carbonsäure*** $C_{15}H_{30}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-pentadecansäure beim Kochen mit verdünnter Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1899). — Nadeln (aus Chloroform). F: 84,5°. Leicht löslich in kaltem Äther und Alkohol, schwer in kaltem Benzol. — $AgC_{15}H_{29}O_3$. Weißer amorpher Niederschlag.

Amid $C_{15}H_{31}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Myristinaldehyd-cyanhydrin beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (LE SUEUR, *Soc.* **87**, **1901**). — Platten (aus Alkohol). F: 149—150°. Unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol.

Nitril, Myristinaldehyd-cyanhydrin $C_{15}H_{29}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Myristinaldehyd in Äther beim Schütteln mit Kaliumcyanidlösung (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1901). — Platten (aus Petroläther). F: 50,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol.

2. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{15}H_{30}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{28}\cdot CO_2H$ ***aus Convolvulin.*** *B.* Entsteht neben Methyläthylessigsäure und Zuckerarten durch Lösen von Convolvulin (Syst. No. 4776) in Barytwasser und Kochen der von Baryt wieder befreiten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (TAVERNE, *R.* **13**, 196, 202). Durch Spaltung von Convolvulinsäure (Syst. No. 4776) mit verdünnter Schwefelsäure beim Durchleiten von überhitztem Wasserdampf; wird durch fraktionierte Fällung mit Bariumacetat aus alkoholischer Lösung gereinigt (HOEHNEL, *Ar.* **234**, 673). — Nädelchen (aus 50%igem Alkohol) (H.). F: 50,5° (T.); 51,5° (H.). Sehr wenig löslich in kaltem Petroläther, leicht in Ligroin, heißem Petroläther und Äther (H.). — Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung oder mit Salpetersäure entsteht d-Methyläthylessigsäure und Sebacinsäure (H.; T.). Durch Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff entstehen Verbindungen $C_{15}H_{29}O_2Br$ und $C_{15}H_{29}O_2Cl$ (H.). — $AgC_{15}H_{29}O_3$ (H.). — $Ba(C_{15}H_{29}O_3)_2$. Nädelchen (aus Alkohol) (H.).

Methylester $C_{16}H_{32}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{28}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (TAVERNE, *R.* **13**, 206). — Krystalle. F: 33,5°. Kp_{15}: 206—208°.

Äthylester $C_{17}H_{34}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{28}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (HOEHNEL, *Ar.* **234**, 677). Aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (H.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 22,5°.

3. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{15}H_{30}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{28}\cdot CO_2H$ ***aus dem Öl der Wurzel von Angelica Archangelica.*** *V.* In kleiner Menge als Ester im Öl der Wurzel von Angelica Archangelica (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1813). — *Darst.* Man verseift die höher siedenden Teile des Öls durch alkoholische Kalilauge, destilliert den Hauptteil des Alkohols ab, verdünnt mit heißem Wasser, filtriert durch ein nasses Filter und fällt die Säure mit Schwefelsäure aus (C., S.). — Nädelchen (aus Äther). F: 84°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Essigester, Aceton und Benzol. — Wird von Natriumamalgam und durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr nicht verändert. — $Ba(C_{15}H_{29}O_3)_2$. Pulveriger Niederschlag.

Acetylderivat $C_{17}H_{32}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_{28}\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Oxycarbonsäure $C_{15}H_{30}O_3$ und Acetylchlorid (C., S., *B.* **29**, 1815). — Schüppchen (aus Petroläther). F: 59°.

16. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_3$.

1. ***Hexadecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-pentadecan-α-carbonsäure, α-Oxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 105 g α-Brom-palmitinsäure beim Kochen mit einer Lösung von 75 g Kaliumhydroxyd in 900 g Wasser (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1895; vgl. HELL, JORDANOW, *B.* **24**, 939). Aus α-Jod-palmitinsäure mit alkoholischer Kalilauge, neben Hexadecen-(2)-säure-(1) (PONZIO, *C.* **1905** I, 804; *G.* **35** II, 133). — Schuppen (aus Alkohol) (H., J.), Nadeln (aus Chloroform) (LE S.). F: 86,5—87° (LE S.), 82—83° (H., J.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Petroläther (LE S.). — Liefert bei der Destillation Pentadecanal (BLAISE, *C. r.* **138**, 699; *Bl.* [3] **31**, 493) neben ihrem Latid $C_{32}H_{60}O_4$ (Syst. No. 2759) (LE S.). — $Cu(C_{16}H_{31}O_3)_2$. Gelbgrünes Pulver (H., J.). — $Ba(C_{16}H_{31}O_3)_2$. Niederschlag (H., J.). — $Pb(C_{16}H_{31}O_3)_2$. Pulveriger Niederschlag (H., J.).

α-Acetoxy-palmitinsäure $C_{18}H_{34}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-palmitinsäure durch Kochen mit Acetylchlorid (HELL, JORDANOW, *B.* **24**, 940). — Schuppen (aus Alkohol). F: 62,5°.

α-Oxy-palmitinsäure-amid $C_{16}H_{33}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxy-palmitinsäure-nitril mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1897). — Platten (aus Alkohol). F: 149,5°. Unlöslich in allen kalten organischen Lösungsmitteln.

α-Oxy-palmitinsäure-nitril, Pentadecanal-cyanhydrin $C_{16}H_{31}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Pentadecanal in Äther beim Schütteln mit Kaliumcyanidlösung (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1897). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52,5—53,5°. Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure α-Oxy-palmitinsäure-amid.

2. ***Juniperinsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = HO\cdot C_{15}H_{30}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Wachses von Juniperus Sabina (BOUGAULT, BOURDIER, *C. r.* **147**, 1313). — *Darst.* Man kocht die bei

etwa 80° schmelzenden Anteile des Wachses 4—5 Stunden mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler, entfernt den Alkohol durch Destillation, löst den Rückstand in heißem Wasser und fällt die Säuren durch verdünnte Salzsäure aus. Man löst dann 5 g des Säuregemisches in 300 g siedendem Wasser unter Zusatz von 2—3 g Natriumcarbonat und 12 g Kochsalz, gelöst in 50—60 ccm Wasser, filtriert den beim Erkalten sich abscheidenden krümeligen Niederschlag ab und wäscht ihn mit 4%iger Kochsalzlösung aus. Der Niederschlag besteht in der Hauptsache aus dem Natriumsalz der Juniperinsäure, während das Natriumsalz der Sabininsäure (S. 360) in der Mutterlauge gelöst bleibt (Bougault, Bourdier, *C.* **1909** II, 718). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 95°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich (weniger als 0,2%) in siedendem Wasser, löslich in Aceton zu 2—2,5%, ziemlich löslich in heißem, schwer in kaltem Äther und Benzol, leicht in Alkohol (Boug., Bour., *C.* **1909** II, 718). — Verliert bei längerem Erhitzen auf seinem Schmelzpunkt ca. 1 Mol.-Gew. Wasser infolge innerer Esterifizierung (Boug., Bour., *C.* **1909** II, 718). — Sämtliche Salze einschl. der Alkalisalze sind unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze sind in 90%igem Alkohol löslich (Boug., Bour., *C.* **1909** II, 718).

Acetylderivat $C_{18}H_{34}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{15}H_{30}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylieren der freien Säure mittels Essigsäureanhydrids in Gegenwart von Pyridin, besser noch mit Eisessig unter Zusatz von etwas HCl (Bougault, Bourdier, *C.* **1909** II, 718). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). F: 63°. Löslicher in Äther und Benzol als Juniperinsäure.

3. ***Jalapinolsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_{20}\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Kromer, *J. pr.* [2] **57**, 465. — *B.* Durch Kochen der aus sog. „falschem Jalapenharz" mittels Barytwassers abgespaltenen Jalapinsäure (Syst. No. 4776) mit verdünnter Salzsäure; man reinigt die Säure über ihren Methyl- oder Äthylester (Kromer, *J. pr.* [2] **57**, 448). Bei der Spaltung des Jalapins (Syst. No. 4776) mit Salzsäure (Poleck, *C.* **1892** II, 786). Beim Schmelzen von Jalapin mit Natriumhydroxyd (W. Mayer, *A.* **95**, 150). Beim Schmelzen von Jalapinsäure mit Ätzalkalien (W. Mayer, *A.* **95**, 150) oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Spirgatis, *A.* **116**, 305). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 67—68° (K.), 64—64,5° (M.), 64—65° (S.), 63—64° (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (P.). Optisch inaktiv (K.). — Gibt bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Methyläthylessigsäure, Sebacinsäure und eine mit Sebacinsäure vielleicht isomere Säure vom Schmelzpunkt 89—91° (K.). Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff eine Carbonsäure $C_{16}H_{32}O_2$ vom Schmelzpunkt 65—66° (K.). [In Bd. II, S. 376, sub No. 2 ist diese Säure irrtümlich als 3-Methyl-pentadecansäure-(15) aufgeführt.] Jalapinolsäure wird bei längerer Einw. von Brom in Eisessig oder Chloroform substituiert (K.). Einw. von Bromwasserstoff: Hoehnel, *C.* **1897** I, 419. — $NH_4C_{16}H_{31}O_3 + C_{16}H_{32}O_3$. Mikroskopische Nadeln (M.). — $NaC_{16}H_{31}O_3$ (bei 100°). Nadeln (S.). — $Cu(C_{16}H_{31}O_3)_2$ (bei 100°). Amorpher grünlichblauer Niederschlag (S.). — $2Cu(C_{16}H_{31}O_3)_2 + Cu(OH)_2$ (bei 100°). Amorph, dunkelblaugrün (M.). — $AgC_{16}H_{31}O_3$. Amorpher Niederschlag (K.). — $Ba(C_{16}H_{31}O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (M.) Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in kochendem Alkohol (S.). — $Pb(C_{16}H_{31}O_3)_2$. Amorpher Niederschlag (M.; S.). In Wasser und Alkohol sehr wenig löslich (S.).

Methylester $C_{17}H_{34}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_{20}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (Kromer, *J. pr.* [2] **57**, 449). — Blättchen. F: 50—51°. Erstarrungspunkt: 43—42°.

Äthylester $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_{20}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Spirgatis, *A.* **116**, 313; Kromer, *J. pr.* [2], **57**, 449). Durch Leiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Scammoniumharz und 8-tägiges Stehenlassen (Spirgatis, *A.* **116**, 314). — Nadelförmige Gebilde (K.). F: 47° bis 48°; Erstarrungspunkt: 41—40° (K.).

Acetyl-jalapinolsäure-äthylester $C_{20}H_{38}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_{20}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Jalapinolsäureäthylesters mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 180° (Kromer, *J. pr.* [2] **57**, 451). — Hellgelbe ölige Masse. Kp_{50}: 224—225°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4. ***Tampicolsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = HO\cdot C_{15}H_{30}\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Digerieren von Tampicin (Syst. No. 4776) mit Salzsäure (Spirgatis, *Z.* **1870**, 668). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. Reagiert deutlich sauer. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser. — $NaC_{16}H_{31}O_3$. Nadeln und Blättchen.

Äthylester $C_{18}H_{36}O_3 = HO\cdot C_{15}H_{30}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln (Spirgatis, *Z.* **1870**, 668).

5. ***Lanopalminsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = HO\cdot C_{15}H_{30}\cdot CO_2H$. *V.* An Alkohole gebunden im Wollfett (Darmstädter, Lipschütz, *B.* **29**, 2891). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

F: 87—88°. Erstarrungspunkt: 85—83°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Unlöslich in wäßr. Alkalien. Die geschmolzene Säure emulgiert sich mit Wasser.

17. Heptadecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-hexadecan-α-carbonsäure, α-Oxy-margarinsäure $C_{17}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-heptadecansäure-(1) durch Kochen mit Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **85**, 838). — Platten (aus Chloroform). F: 89°; ziemlich leicht löslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol (LE S., *Soc.* **85**, 838). — Liefert beim Erhitzen für sich das zugehörige Lactid $C_{34}H_{64}O_4$ (Syst. No. 2759) und Palmitinaldehyd (LE S., *Soc.* **87**, 1891). — $AgC_{17}H_{33}O_3$. Weißer amorpher Niederschlag (LE S., *Soc.* **85**, 838).

Amid $C_{17}H_{35}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Palmitinaldehyd-cyanhydrin mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1893). — Platten (aus Alkohol). F: 148,5°. Unlöslich in den meisten kalten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Nitril, Palmitinaldehyd-cyanhydrin $C_{17}H_{33}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 3 g Palmitinaldehyd in 30 ccm Äther beim Schütteln mit einer Lösung von 6 g Kaliumcyanid in 20 ccm Wasser (LE SUEUR, *Soc.* **87**, 1893). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60° bis 61°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. Liefert mit konz. Salzsäure beim Erwärmen das Amid.

18. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_3$.

1. ***Octadecanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-heptadecan-α-carbonsäure, α-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Bromstearinsäure mit alkoholischer Kalilauge (HELL, SADOMSKY, *B.* **24**, 2392) oder mit wäßr. Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **85**, 830). Beim Erhitzen von α-Jod-stearinsäure mit alkoholischer Kalilauge (PONZIO, *G.* **34** II, 81). — Nadeln (aus Essigester oder Chloroform). F: 93° (P., *G.* **35** II, 570 Anm.), 91—92° (LE S.). 100 Tle. der Lösung in absolutem Alkohol enthalten bei 20° 0,58 Tle. (H., SA.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, leicht in heißem Benzol (LE S.). — Liefert beim Erhitzen auf 270—280° Wasser, Kohlenoxyd, Ameisensäure, Margarinaldehyd und das Lactid der α-Oxy-stearinsäure $C_{36}H_{68}O_4$ (Syst. No. 2759) (LE S.). — $NaC_{18}H_{35}O_3$. Blättchen (aus Alkohol) (P., *G.* **34** II, 82). — $Cu(C_{18}H_{35}O_3)_2$ (H., SA.). — $AgC_{18}H_{35}O_3$ (H., SA.). — $Ba(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Krystallpulver (H., SA.). — $Cd(C_{18}H_{35}O_3)_2$ (H., SA.). — $Pb(C_{18}H_{35}O_3)_2$ (H., SA.).

Äthylester $C_{20}H_{40}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-oxy-stearinsaurem Silber mit Äthyljodid in wasserfreiem Äther (LE SUEUR, *Soc.* **85**, 831). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 62—63°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und in warmem Alkohol.

Amid $C_{18}H_{37}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxy-stearinsäure-äthylester und alkoholischem Ammoniak (LE SUEUR, *Soc.* **85**, 831). Aus Margarinaldehyd-cyanhydrin durch Kochen mit Salzsäure (LE S., *Soc.* **85**, 834). — Platten (aus siedendem Alkohol). F: 148—149°. Unlöslich in Äther, Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Nitril, Margarinaldehyd-cyanhydrin $C_{18}H_{35}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Margarinaldehyd und Blausäure in Äther bei Gegenwart von Triäthylamin (LE SUEUR, *Soc.* **85**, 834). — Platten (aus Petroläther). F: 61,5—62,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Salzsäure zu α-Oxy-stearinsäure-amid verseift.

2. ***Octadecanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-heptadecan-α-carbonsäure, β-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Brom-stearinsäure beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, neben Octadecen-(2)-säure-(1) (PONZIO, *G.* **35** II, 570). — Blättchen (aus Chloroform). F: 89°. Sehr schwer löslich in Petroläther, ziemlich in warmem Alkohol und in Chloroform, löslich in Äther. — $NaC_{18}H_{35}O_3$. Prismen (aus Alkohol). Löslich in Wasser.

3. ***Octadecanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-heptadecan-α-carbonsäure, γ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der γ-Oxy-stearinsäure (Syst. No. 2459) entsteht: aus Ölsäure mit konz. Schwefelsäure bei 80° bis 85° (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 84; DAVID, *C. r.* **124**, 466; SHUKOW, D. R. P. 150798; *C.* **1904** I, 1307; SH., SCHESTAKOW, **Ж. 40**, 832; *C.* **1908** II, 1414); aus Elaidinsäure mit konz. Schwefelsäure bei 80—85° (SH., SCH.); aus Isoölsäure (Bd. II, S. 471) mit konz. Schwefelsäure bei 80—85° (SH., SCH.); aus ι-Oxy-stearinsäure (S. 365) mit Zinkchlorid oder konz. Schwefel-

säure (SH., SCH.); aus κ-Oxy-stearinsäure (S. 366) mit Zinkchlorid oder konz. Schwefelsäure (SH., SCH.). Aus dem Lacton erhält man die Alkalisalze der γ-Oxy-stearinsäure durch Kochen mit Alkalien (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 85). — Beim Zersetzen der Salze mit Säuren entsteht wieder das Lacton. — $Ca(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). — $Pb(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Gelbliche Flocken.

4. ***Octadecanol-(10)-säure-(1), ι-Oxy-heptadecan-a-carbonsäure, ι-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 7; *C.* **1903** I, 825; *J. pr.* [2] **67**, 414; LE SUEUR, *Soc.* **85**. 1710; PONZIO, *G.* **35** II. 571. — *B.* Beim Behandeln von ι-Jod-stearinsäure mit Silberoxyd (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 310; Ж. **17**, 426; M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **35**, 384). Durch Behandlung des aus Ölsäure mit konz. Schwefelsäure in der Kälte entstehenden Produkts, welches den Schwefelsäureester der ι-Oxy-stearinsäure $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ enthält, mit Wasser und darauffolgendes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 372; SSABANEJEW, Ж. **18**, 41; *B.* **19** Ref., 239; vgl. SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 7; *C.* **1903** I, 825). Durch Kochen des Schwefelsäureesters der ι-Oxy-stearinsäure mit verdünnten Mineralsäuren (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 81). In ähnlicher Weise können auch oleinhaltige natürliche Öle (Olivenöl, Mandelöl) auf ι-Oxy-stearinsäure verarbeitet werden (FRÉMY, *A. ch.* [2] **65**, 113; vgl. MÜLLER-JACOBS, *B.* **15**, 548; LIECHTI-SUIDA, *B.* **16**, 2453). ι-Oxy-stearinsäure entsteht auch aus Elaidinsäure durch konz. Schwefelsäure, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Kochen mit alkoholischer Kalilauge (TSCHERBAKOW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **57**, 27). Aus Isoölsäure mit Schwefelsäure (65,5° Bé) bei 65° (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **37**, 284). Zur Reinigung der aus Ölsäure dargestellten ι-Oxy-stearinsäure ist öfteres Umkrystallisieren aus Äther erforderlich (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 374).

Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 83—85° (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 374), 81—81,5° (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 82). 100 Tle. der Lösung in absolutem Alkohol enthalten bei 20° 8,78 Tle. Säure; 100 Tle. der Lösung in Äther enthalten bei 20° 2,3 Tle. Säure (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 375). — Liefert beim Erhitzen auf 130—150° ein sirupartiges Anhydrisierungsprodukt (SSABANEJEW, Ж. **18**, 47; vgl. M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 383). Gibt bei der Destillation unter 100—150 mm Druck u. a. Isoölsäure (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **37**, 269). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Sebacinsäure, Azelainsäure, ι-Keto-stearinsäure und nicht isolierte einbasische Fettsäuren (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 7; *C.* **1903** I, 825; *J. pr.* [2] **67**, 414). Liefert beim Erwärmen mit Phosphortrijodid und Wasser ι-Jod-stearinsäure (SSAB., Ж. **18**, 45; A. SAI., *J. pr.* [2] **33**, 310; M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 378). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—85° oder mit Zinkchlorid das Lacton der γ-Oxy-stearinsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (Syst. No. 2459) (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **40**, 838; *C.* **1908** II, 1415; vgl. M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 378).

$NaC_{18}H_{35}O_3$. Warzen (aus Alkohol) (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 376; TSCHERBAKOW, A. SAI., *J. pr.* [2] **57**, 31). — $Cu(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Blaues Pulver (aus Alkohol) (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 377); grünes Pulver (GEITEL). — $AgC_{18}H_{35}O_3$ (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 377; TSCH., A. SAI.) — $Ca(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol) (GEITEL). — $Ca(C_{18}H_{35}O_3)_2 + H_2O$. Niederschlag (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 376; TSCH., A. SAI.). — $Ba(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Niederschlag (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 377; TSCH., A. SAI.). Unlöslich in Alkohol und Äther (SSABANEJEW, Ж. **18**, 43). — $Zn(C_{18}H_{35}O_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol) (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **35**, 377; TSCH., A. SAI.). — $Pb(C_{18}H_{35}O_3)_2$ (GEITEL).

Über eine Säure $C_{18}H_{36}O_3$, die von MOLINARI und BAROSI, *B.* **41**, 2797 (vgl. MOLINARI, SONCINI, *B.* **39**, 2740) als ι-Oxy-stearinsäure aufgefaßt wird, vgl. Bd. II, S. 466.

Saures Sulfat der ι-Oxy-stearinsäure, Stearinschwefelsäure, Sulfo-oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_6S = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 1; *C.* **1903** I, 825; *J. pr.* [2] **67**, 414. — *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Ölsäure (SSABANEJEW, Ж. **18**, 90; *B.* **19** Ref., 239; vgl. BENEDIKT, ULZER, *M.* **8**, 212). — *Darst.* Man trägt 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure (D: 1,836) langsam unter Kühlung in 1 Mol.-Gew. Ölsäure ein, schüttelt das Produkt mit eiskalter gesättigter Glaubersalzlösung, um überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, löst dann in Äther und schüttelt mit Wasser aus. Die wäßr. Lösung wird mit so viel Natron versetzt, daß alle Stearinschwefelsäure, aber nur ein kleiner Teil der Ölsäure (deren Gesamtmenge man durch Bestimmen der Jodzahl ermittelt) neutralisiert wird. Man schüttelt mit Äther aus, fällt dann die wäßr. Lösung durch genügend Kochsalz, übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 62, 74). — Flüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (G.). Unlöslich in verdünnten Säuren und Salzlösungen (G.). — Nimmt direkt kein Jod auf (G.). Zersetzt sich sehr langsam beim Erwärmen mit Wasser,

schneller beim Erhitzen mit Salzsäure, in Schwefelsäure und ι-Oxy-stearinsäure, die zum Teil Wasserabspaltung erleidet (G.). — $Na_2C_{18}H_{34}O_6S$. Seife, die langsam feine Nädelchen abscheidet (G.). — $K_2C_{18}H_{34}O_6S$. Schmierige Seife. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (G.). — $CuC_{18}H_{34}O_6S$. *B.* Durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfersulfat (G.). Grüner wasserhaltiger Sirup. — $2CuC_{18}H_{34}O_6S + Cu(OH)_2 + 3H_2O$. Durch Fällen des Bariumsalzes mit Kupferacetat (Ss.). Hellblauer Niederschlag. F: 100°. Unlöslich in Alkohol und Äther. — $Ba(C_{18}H_{35}O_6S)_2$. Zähe Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol (G.). — $BaC_{18}H_{34}O_6S$. Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (G.).

ι-Oxy-stearinsäure-äthylester $C_{20}H_{40}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus ι-Oxy-stearinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (SSABANEJEW, Ж. 18, 43; vgl. *B.* **19** Ref., 239). — F: 44°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Saures Sulfat des Glycerin-oleat-bis-oxystearats $C_{57}H_{108}O_{11}S = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33})(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{34}\cdot OH)$. *B.* In 1 Mol.-Gew. gut gekühltes Olivenöl werden 3 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure (D: 1,836) langsam eingetragen. Nach einigen Tagen schüttelt man das Gemisch mit Äther und konz. Glaubersalzlösung, isoliert die Ätherlösung, schüttelt sie mit Wasser aus und fällt die wäßr. Lösung mit Glaubersalz (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 85). — Gelbliches Öl. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Reagiert stark sauer. — Zerfällt durch Kochen mit Kalilauge in Glycerin, Ölsäure, ι-Oxy-stearinsäure und deren saures Sulfat. — $HO\cdot CuC_{57}H_{107}O_{11}S$. Grünes Öl. — $Ba(C_{57}H_{107}O_{11}S)_2$. Sehr zähes Öl. Unlöslich in Alkohol.

Über eine **Nitro-oxy-stearinsäure** $C_{18}H_{35}O_5N = HO\cdot C_{17}H_{33}(NO_2)\cdot CO_2H$ vgl. S. 367 No. 7.

5. ***Octadecanol-(11)-säure-(1), κ-Oxy-heptadecan-α-carbonsäure, κ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. 35, 12; *C.* **1903 I**, 825; *J. pr.* [2] **67**, 415; LE SUEUR, *Soc.* **85**, 1710. — *B.* Bei der Einw. von 1 Tl. konz. Schwefelsäure auf ca. 3 Tle. Isoölsäure bei höchstens 45—50°; man läßt einen Tag stehen, kocht dann mit Wasser und erhitzt das ausgeschiedene Produkt 10 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge auf 150° (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **37**, 284; SH., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 416). Aus κ-Jod-stearinsäure beim Erwärmen mit Silberoxyd (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **37**, 277). — Sechsseitige Täfelchen (aus Alkohol). F: 84° (SH., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 416), 82—85° (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **37**, 277). Destilliert unter 100 mm Druck unzersetzt (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **37**, 286). In Alkohol und Äther leichter löslich als die ι-Oxy-stearinsäure (M. SAI., C. SAI., A. SAI., *J. pr.* [2] **37**, 276). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Sebacinsäure, Undecandisäure, κ-Keto-stearinsäure und einbasische Säuren (SH., SCH., Ж. **35**, 1; *C.* **1903 I**, 825; *J. pr.* [2] **67**, 416). Liefert mit konz. Schwefelsäure auf 80—85° erwärmt das Lacton der γ-Oxy-stearinsäure (Syst. No. 2459) (SH., SCH., Ж. **40**, 839; *C.* **1908 II**, 1415).

6. ***Octadecanol-(12)-säure-(1), λ-Oxy-heptadecan-α-carbonsäure, λ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Acetat der Ricinolsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff, Reduktion des Additionsprodukts mit Zink oder Zinn und Salzsäure und nachherige Behandlung mit Kalilauge (KASANSKI, Ж. **32**, 154; *C.* **1900 II**, 37; *J. pr.* [2] **62**, 368). Der Methylester entsteht aus Ricinolsäuremethylester durch Behandlung mit Wasserstoff in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (GRÜN, WOLDENBERG, *Am. Soc.* **31**, 504). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81—82° (K.), 78° (G., W.). Erstarrungspunkt: 78,5—78° (K.). 100 Tle. gesättigter alkoholischer Lösung enthalten bei 20,5° 13,24 Tle. Säure; 100 Tle. gesättigter ätherischer Lösung enthalten bei 18,5° 5,39 Tle. Säure (K.). Löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin (G., W.). — Gibt bei Einw. von Chlorsulfonsäure ein saures Sulfat (s. u.) (G., W.).

Saures Sulfat der λ-Oxy-stearinsäure $C_{18}H_{36}O_6S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf λ-Oxy-stearinsäure in ätherischer Lösung bei —5° (GRÜN, WOLDENBERG, *Am. Soc.* **31**, 505). — Klümpchen. F: 71—73°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, warmem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Sehr beständig.

λ-Oxy-stearinsäure-methylester $C_{19}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe λ-Oxy-stearinsäure. — Platten (aus Äther). F: 58°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (GRÜN, WOLDENBERG, *Am. Soc.* **31**, 504).

9.10-Dibrom-octadecanol-(12)-säure-(1), ϑ.ι-Dibrom-λ-oxy-stearinsäure $C_{18}H_{34}O_3Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

a) ***Ricinolsäuredibromid*** $C_{18}H_{34}O_3Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinolsäure und Brom (ULRICH, *Z.* **1867**, 545). — Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Äther. — Zersetzt sich beim Erwärmen. Das Brom kann nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Geht durch alkoholische Kalilauge in Bromricinolsäure $C_{18}H_{33}O_3Br$ über. — Das Kalium- und Ammoniumsalz sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich.

Saures Sulfat $C_{18}H_{34}O_6Br_2S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Ricinolsäuredibromid in ätherischer Lösung bei — 5° (GRÜN, WOLDENBERG, *Am. Soc.* **31**, 501). — Braune Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Zersetzt sich bei längerem Stehen.

b) ***Ricinelaidinsäuredibromid*** $C_{18}H_{34}O_3Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinelaidinsäure und Brom (ULRICH, *Z.* **1867**, 545). — Dickflüssiges Öl. — Gibt mit alkoholischer Kalilauge Bromricinelaidinsäure $C_{18}H_{33}O_3Br$.

9.9.10.10-Tetrabrom-octadecanol-(12)-säure-(1), $\vartheta.\vartheta.\iota.\iota$-Tetrabrom-$\lambda$-oxy-stearinsäure $C_{18}H_{32}O_3Br_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CBr_2\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinstearolsäure und Brom (ULRICH, *Z.* **1867**, 549). — Sehr dickflüssiges Öl. Unbeständig. Einw. von alkoholischer Kalilauge: U.

7. Derivate von ***Oxystearinsäuren mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe.***

ϑ-Nitro-ι-oxy-stearinsäure oder ι-Nitro-ϑ-oxy-stearinsäure $C_{18}H_{35}O_5N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(NO_2)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Ölsäure in Petroläther, neben dem zugehörigen Salpetrigsäureester (s. u.) (JEGOROW, Ж. **35**, 975; *C.* **1904** I, 260). — Sirup.

ϑ-Nitro-ι-acetoxy-stearinsäure oder ι-Nitro-ϑ-acetoxy-stearinsäure $C_{20}H_{37}O_6N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Der bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Ölsäure entstehende Salpetrigsäureester (s. u.) der Nitrooxystearinsäure wird mit Essigsäureanhydrid erhitzt (JEGOROW, Ж. **35**, 977; *C.* **1904** I, 260). — Schwachgelbes Öl. — Wird durch Kalilauge zu Nitrooxystearinsäure (s. o.) verseift.

Salpetrigsäureester der ϑ-Nitro-ι-oxy-stearinsäure oder der ι-Nitro-ϑ-oxy-stearinsäure $C_{18}H_{34}O_6N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH(NO_2)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(NO_2)\cdot CH(O\cdot NO)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Ölsäure in Petroläther, neben Nitrooxystearinsäure (s. o.) (JEGOROW, Ж. **35**, 981; *C.* **1904** I, 260). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85—87°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Essigester, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Petroläther. — Wird durch Alkali zur Nitrooxystearinsäure (s. o.) verseift.

8. ***Oxycarbonsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = HO\cdot C_{17}H_{34}\cdot CO_2H$.

Dibromid der flüssigen Säure $HO\cdot C_{17}H_{32}\cdot CO_2H$ aus Quittensamenöl $C_{18}H_{34}O_3Br_2 = HO\cdot C_{17}H_{32}Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Zu 1 g der flüssigen Säure, gelöst in 20 ccm Petroläther, wird 1 g Brom in 20 ccm Petroläther zugesetzt (HERRMANN, *Ar.* **237**, 366). — Nadeln (aus warmem Petroläther). F: 108°.

19. Eikosanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-nonadecan-α-carbonsäure, α-Oxy-arachinsäure $C_{20}H_{40}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von α-Brom-arachinsäure, gelöst in Alkohol, mit konz. alkoholischer Natronlauge (BACZEWSKI, *M.* **17**, 534). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 91—92°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $NaC_{20}H_{39}O_3$. — $Ba(C_{20}H_{39}O_3)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. In viel Alkohol löslich.

α-Äthoxy-arachinsäure $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-stündigem Kochen von 8 g α-Brom-arachinsäure, gelöst in absolutem Alkohol, mit 0,9 g Natrium (BACZEWSKI, *M.* **17**, 537). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 53—56°. — $NaC_{22}H_{43}O_3$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol). — $Ba(C_{22}H_{43}O_3)_2$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. In Alkohol schwer löslich. — $Pb(C_{22}H_{43}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. In Alkohol schwer löslich.

α-Oxy-arachinsäure-methylester $C_{21}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-arachinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (BACZEWSKI, *M.* **17**, 536). — Nadeln. F: 62—64°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

α-Oxy-arachinsäure-äthylester $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-arachinsäure mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (BACZEWSKI, *M.* 17, 535). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 62—63°.

α-Äthoxy-arachinsäure-äthylester $C_{24}H_{48}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 5-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. α-Brom-arachinsäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. $NaO\cdot C_2H_5$ in Alkohol (B., *M.* 17, 537). — Nadeln (aus Alkohol). F: 35—37°.

20. Oxy-carbonsäure $C_{21}H_{42}O_3 = HO\cdot C_{20}H_{40}\cdot CO_2H$ aus Carnaubawachs.

V. An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* **223**, 310). — Die freie Säure wurde nicht erhalten; versetzt man die Lösung ihrer Salze mit Salzsäure, so fällt sofort das Lacton $C_{21}H_{40}O_2$ (Syst. No. 2459) aus.

21. Oxy-carbonsäuren $C_{22}H_{44}O_3$.

1. ***Dokosanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-heneikosan-α-carbonsäure, α-Oxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{19}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-behensäure und 50%-iger wäßr. Kalilauge bei 130° (FILETI, *G.* **27** II, 298). — F: 96—97°. Schwer löslich in leichtsiedendem Petroläther, leicht in hochsiedendem Petroläther.

α-Äthoxy-behensäure $C_{24}H_{48}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{19}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brombehensäure mit alkoholischer Kalilauge, neben etwas α-Oxy-behensäure (FILETI, *G.* **27** II, 300). — F: 60°.

α-Oxy-behensäure-äthylester $C_{24}H_{48}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{19}\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-behensäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (FILETI, *G.* **27** II, 300). — F: 70—71°.

2. ***Dokosanol-(13 oder 14)-säure-(1), μ- oder ν-Oxy-heneikosan-α-carbonsäure, μ- oder ν-Oxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Aus μ- oder ν-Brom-behensäure mit Kalilauge (JEPIFANOW, Ж. **40**, 134; *C.* **1908** I, 2019). — F: 88—91°. 100 Tle. Äther lösen bei 17° 0,36 Tle. Säure, 100 Tle. Alkohol 0,59 Tle. — $NaC_{22}H_{43}O_3$. Weiße Wärzchen. — $AgC_{22}H_{43}O_3$. — $Ca(C_{22}H_{43}O_3)_2$. In Wasser schwer löslich.

μ- oder ν-Acetoxy-behensäure $C_{24}H_{46}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der μ- oder ν-Oxy-behensäure mit Essigsäureanhydrid (JE., Ж. **40**, 137; *C.* **1908** I, 2019). — F: 40°.

ν-Chlor-μ-oxy-behensäure oder μ-Chlor-ν-oxy-behensäure $C_{22}H_{43}O_3Cl = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$.

a) Säure aus Erucasäure $C_{22}H_{43}O_3Cl = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalze der Erucasäure durch 2 Mol.-Gew. Chlor (WARMBRUNN, STÜTZER, *B.* **36**, 3605; vgl. Konsort. f. elektrochem. Ind., D. R. P. 212001; *C.* **1909** II, 766). Aus der Glycidsäure $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH\cdot CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ (CH·CH über O verbunden) vom Schmelzpunkt 64° (Syst. No. 2572) durch Chlorwasserstoff (W., ST.). — Gibt mit wäßr. und alkoholischer Natronlauge die Glycidsäure $C_{22}H_{42}O_3$ vom Schmelzpunkt 64°, mit Kaliumhydroxyd bei 170° die Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ vom Schmelzpunkt 99° (W., ST.).

b) Säure aus Brassidinsäure $C_{22}H_{43}O_3Cl = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalze der Brassidinsäure durch 2 Mol.-Gew. Chlor (WARMBRUNN, STUTZER, *B.* **36**, 3605). — Gibt mit Natronlauge die Glycidsäure $C_{22}H_{42}O_3$ vom Schmelzpunkt 71° (Syst. No. 2572), mit Alkali bei 170° die Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ vom Schmelzpunkt 133°.

ν-Brom-μ-oxy-behensäure oder μ-Brom-ν-oxy-behensäure $C_{22}H_{43}O_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$.

a) Säure aus Erucasäure $C_{22}H_{43}O_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalze der Erucasäure durch 2 Mol.-Gew. Brom (WARMBRUNN, STUTZER, *B.* **36**, 3605). Aus der Glycidsäure $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH\cdot CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ (CH·CH über O verbunden) vom Schmelzpunkt 64° (Syst. No. 2572) durch Bromwasserstoff (W., ST.). — Gibt mit Natronlauge die Glycidsäure $C_{22}H_{42}O_3$ vom Schmelzpunkt 64°.

b) Säure aus Brassidinsäure $C_{22}H_{43}O_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Brassidinsäure durch 2 Mol.-Gew. Brom (WARMBRUNN, STUTZER, *B.* **36**, 3605). — Gibt mit Natron-

lauge die Glycidsäure $C_{22}H_{42}O_3$ vom Schmelzpunkt 71°, mit Alkali bei 170° die Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ vom Schmelzpunkt 133°.

Dibrom-oxybehensäure $C_{22}H_{42}O_3Br_2 = C_{21}H_{41}OBr_2 \cdot CO_2H$ s. Bd. II, S. 476.

22. Cerebronsäure $C_{25}H_{50}O_3 = HO \cdot C_{24}H_{48} \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung des Cerebrons $C_{48}H_{93}O_9N$ (Syst. No. 4777) mit verdünnter Schwefelsäure (THIERFELDER, *H.* **43**, 26). — Weiße Krystalle. F: 99°. Löslich in Alkohol + Äther, unlöslich in Wasser. — $NaC_{25}H_{49}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

Acetyl-cerebronsäure $C_{27}H_{52}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{24}H_{48} \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cerebronsäure mit Acetylchlorid bei Wasserbadtemperatur (THIERFELDER, *H.* **43**, 27). Gallerte. Leicht löslich in organischen Mitteln. — $NaC_{27}H_{51}O_4$. Nadeln.

Cerebronsäure-methylester $C_{26}H_{52}O_3 = HO \cdot C_{24}H_{48} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrolyse von Cerebron mit der 35—50 fachen Menge Methylalkohol, der 10% Schwefelsäure enthält (THIERFELDER, *H.* **44**, 368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Wird durch Natriumalkoholat verseift.

23. α-Oxy-cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_3 = C_{24}H_{49} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-cerotinsäure mit alkoholischer Kalilauge (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 227). — Nadeln. F: 86,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 200° eine bei 76—77° schmelzende Verbindung.

24. Oxy-carbonsäure $C_{27}H_{54}O_3$ aus Cocablättern („Oxycerotinsäure" von HESSE). *V.* An Alkohole gebunden in den Cocablättern (HESSE, *A.* **271**, 222). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 82°. Schwer löslich in Äther. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Säure $C_{27}H_{52}O_2$ (Bd. II, S. 476).

25. α-Oxy-melissinsäure $C_{30}H_{60}O_3 = C_{28}H_{57} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-melissinsäure (Bd. II, S. 396) mit alkoholischer Kalilauge (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 233). — Nadeln (aus Benzol). F: 96,5°.

26. Coccerinsäure $C_{31}H_{62}O_3 = HO \cdot C_{30}H_{60} \cdot CO_2H$. *V.* An Coccerylalkohol $C_{30}H_{60}(OH)_2$ gebunden im Wachs der Silbercochenille (LIEBERMANN, *B.* **18**, 1980). — *Darst.* Siehe Coccerylalkohol (Bd. I, S. 499). Das von Coccerylalkohol durch Auskochen mit Alkohol befreite Calciumsalz der Säure wird mit heißer Salzsäure zersetzt (L.). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 92—93°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure eine Säure $C_{15}H_{30}O_2$ (Bd. II, S. 370, No. 7). — $Ca(C_{31}H_{61}O_3)_2$. — $Ba(C_{31}H_{61}O_3)_2$.

Äthylester $C_{33}H_{66}O_3 = HO \cdot C_{30}H_{60} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Coccerinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (LIEBERMANN, *B.* **18**, 1980). — F: ca. 70°.

Coccerylester $C_{92}H_{182}O_6 = HO \cdot C_{30}H_{60} \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{60} \cdot O_2C \cdot C_{30}H_{60} \cdot OH$. *V.* Im Wachs der Silbercochenille (LIEBERMANN, *B.* **18**, 1979). — *Darst.* Siehe Coccerylalkohol (Bd. I. S. 499). — Blättchen (aus Benzol). F: 106°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Äther, sehr schwer löslich in kaltem Benzol oder Eisessig.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_3H_4O_3$.

1. ***Propen-(1)-ol-(1)-säure-(3), β-Oxy-äthylen-α-carbonsäure, Oxymethylenessigsäure, β-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = HO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Formylessigsäure $OHC \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Syst. No. 279.

β-Äthoxy-acrylsäure $C_5H_8O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution s. CLAISEN, *B.* **31**, 1020. — *B.* Bei 6-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α.α-Dibrom-propionsäure mit einer alkoholischen Lösung von 4 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade (MERZ; vgl. OTTO, *B.* **23**, 1108). Aus α.α-Dichlor-propionsäure beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von 4 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd im Druckrohr im Wasserbad (OTTO, *B.* **23**, 1109). Das bei Einw. von Bromessigester und Zink auf Orthoameisensäureester entstehende

Produkt wird verseift (TSCHITSCHIBABIN, J. pr. [2] 73, 335; C. 1906 II, 758). — Nadeln (aus Wasser). F: 110,5° (T.), 110° (O.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther (O.). — Zerfällt mit Mineralsäuren in Kohlendioxyd, Alkohol und Acetaldehyd (TSCH.). — $AgC_5H_7O_3$. Weißes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (TSCH.).

β-Äthoxy-acrylsäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der β-Äthoxy-acrylsäure durch Äthyljodid (TSCHITSCHIBABIN, J. pr. [2] 73, 336; C. 1906 II, 758). — Flüssig. Kp: 195—196°. D_0^{20}: 0,9983; D_0^0: 1,0174.

β-Acetoxy-acrylsäure-äthylester $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Formylessigsäureäthylester, verteilt in Äther, mit Acetylchlorid, neben Trimesinsäuretriäthylester (v. PECHMANN, B. 25, 1050). — Öl. Kp_{46}: 126°. — Gibt mit Brom α.β-Dibrom-β-acetoxy-propionsäure-äthylester.

O-Carbäthoxy-β-oxy-acrylsäure-äthylester $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt 51 g Natrium-Formylessigsäureäthylester, verteilt in 200 ccm absolutem Äther, 12 Stunden lang mit 40 g Chlorameisensäureäthylester stehen (NEF, A. 276, 216). Öl. — Kp_{25}: 135° (korr.). Unverändert löslich in konz. Salpetersäure. Gibt mit Brom ein Dibromid.

2. ***Propen-(1)-ol-(2)-säure-(3), α-Oxy-äthylen-α-carbonsäure, α-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = CH_2:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 279.

α-Äthoxy-acrylsäure $C_5H_8O_3 = CH_2:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf das Acetal des Brenztraubensäureäthylesters bei Gegenwart von Pyridin oder Chinolin; man verseift den Ester (CLAISEN, B. 31, 1020). — Krystalle. F: 62°.

α-Äthoxy-acrylsäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_2:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben α-Äthoxy-acrylsäure. — Flüssig. Kp: 180° (CL., B. 31, 1020).

2. Oxy-carbonsäuren $C_4H_6O_3$.

1. ***Buten-(1)-ol-(3)-säure-(4), α-Oxy-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-vinylessigsäure, Vinylglykolsäure*** $C_4H_6O_3 = CH_2:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von α-Oxy-vinylessigsäure-nitril mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Salzsäure (von 20—25%). Man schüttelt die Lösung wiederholt mit Äther aus, verdunstet die ätherische Lösung und sättigt den Rückstand mit Zinkcarbonat. Die Lösung des Zinksalzes wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert. Man löst das Zinksalz in verd. Schwefelsäure und schüttelt anhaltend mit Äther aus (LOBRY DE BRUYN, R. 4, 226; VAN DER SLEEN, R. 21, 222). Durch Verseifen von α-Oxy-vinylessigsäure-amid mit kalter 30%iger Natronlauge (VAN DER SLEEN, R. 21, 233). — Farblose, sehr hygroskopische Nadeln. F: ca. 33° (v. D. S., R. 21, 224), ca. 40° (L. DE B.). Kp_{12-13}: 128,6—130,2° (v. D. S., R. 21, 224). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (v. D. S., R. 21, 222). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (L. DE B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $4,6 \times 10^{-4}$ (v. D. S., R. 21, 225; vgl. R. 18, 301). — Verwandelt sich im geschlossenen Rohr in einigen Monaten in einen weißen Sirup, anscheinend ein Lacton oder einen Äther, der sich in Natronlauge löst; beim Ansäuern gibt diese Lösung wieder die ursprüngliche Säure (v. D. S., R. 21, 224). Entwickelt oberhalb 190° Kohlendioxyd (L. DE B.). *Wird durch Säuren in Propionylameisensäure umgelagert* (v. D. S., R. 21, 231). *Die* Behandlung mit Alkalien führt zu Propionylameisensäure und drei weiteren Säuren von der Zusammensetzung $(C_4H_6O_3)_x$, $C_8H_{14}O_7$ und $C_8H_{10}O_5$ (s. u.) (v. D. S., R. 21, 233). Liefert mit Brom β.γ-Dibrom-α-oxy-buttersäure (L. DE B.; v. D. S., R. 21, 227). — Ammoniumsalz. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (v. D. S., R. 21, 227). — Lithiumsalz. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (v. D. S., R. 21, 227). — $Cu(C_4H_5O_3)_2$. Blaugrünes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (L. DE B., R. 4, 227). — Silbersalz. Schwärzt sich sehr rasch (v. D. S., R. 21, 227). — $Ba(C_4H_5O_3)_2$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Ziemlich löslich in Wasser (v. D. S., R. 21, 227). — $Zn(C_4H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle. 100 Tle. Wasser von 24° lösen 16 Tle. Salz. Fast unlöslich in kaltem Alkohol (L. DE B.). — Quecksilbersalz. Weißes Pulver, das beim Erwärmen Quecksilber abscheidet (v. D. S.).

Carbonsäure $(C_4H_6O_3)_x$. *B.* Durch Behandlung von α-Oxy-vinylessigsäure mit Natronlauge (VAN DER SLEEN, R. 21, 239). — Nicht hygroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 108° bis 110° (Entwicklung von Kohlendioxyd). — Liefert kein Phenylhydrazon.

Carbonsäure $C_8H_{10}O_5$. *B.* Durch Behandlung von α-Oxy-vinylessigsäure mit Natronlauge (VAN DER SLEEN, R. 21, 243). — Monokline (VAN LIER) Krystalle (aus heißem Aceton durch Äther + Petroläther gefällt). F: 142° (Entwicklung von Kohlendioxyd). — Geht durch Erhitzen im Wasserstoffstrom unter Abgabe von 1 Mol.-Gew. Kohlendioxyd in eine

Ketosäure $C_7H_{10}O_3$ über. Entfärbt alkalische Kaliumpermanganatlösung. Liefert kein Phenylhydrazon. Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette, nach einiger Zeit verschwindende Färbung. — $Ba(C_8H_9O_5)_2$. Löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser leicht unter Bildung von Bariumcarbonat zersetzt.

Ketosäure $C_7H_{10}O_3$. *B.* Aus der Säure $C_8H_{10}O_5$ (S. 370) durch Erhitzen im Wasserstoffstrom (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 246). — Krystalle (aus Benzol mit Petroläther gefällt). Kp_{15}: ca. 160°. Ziemlich löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

Phenylhydrazon der Ketosäure $C_7H_{10}O_3$, $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_7H_{10}O_2{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus gleichmolekularen Mengen der Ketosäure und Phenylhydrazin (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 247). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 159°.

Carbonsäure $C_8H_{14}O_7$. *B.* Durch Behandlung von α-Oxy-vinylessigsäure mit Natronlauge (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 241). — In freiem Zustand nicht beständig, spaltet 2 Mol. H_2O ab unter Bildung der Säure $C_8H_{10}O_5$ (S. 370). — $BaC_8H_{12}O_7$. Fastunlöslich in heißem Wasser und in Essigsäure.

α-Oxy-vinylessigsäure-äthylester $C_6H_{10}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von α-Oxy-vinylessigsäure-nitril mit HCl (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 216). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{756,5}$: 173° (geringe Zers.); Kp_{15}: 68°. D_4^{15}: 1,0470. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ca. 30% des Esters, während der Ester seinerseits ca. 50% Wasser auflöst. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

Buten-(1)-ol-(3)-amid-(4), α-Oxy-vinylessigsäure-amid $C_4H_7O_2N = CH_2{:}CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Mischen von α-Oxy-vinylessigsäure-nitril mit Salzsäure unter Kühlung (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 217). — Blättchen (aus Äther). F: 80,8°. Kp_{20-21}: 155° bis 158° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Gibt mit Brom β.γ-Dibrom-α-oxy-butyramid. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure α-Oxy-vinylessigsäure und Propionylameisensäure. Löst sich in 30%iger Natronlauge zu α-oxy-vinylessigsaurem Natrium. Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge Propionylameisensäure und drei weitere Säuren von der Zusammensetzung $(C_4H_6O_3)_x$, $C_8H_{14}O_7$ und $C_8H_{10}O_5$ (S. 370, 371).

Buten-(1)-ol-(3)-nitril-(4), α-Oxy-vinylessigsäure-nitril $C_4H_5ON = CH_2{:}CH\cdot CH(OH)\cdot CN$. *Darst.* Zu 60 g Acrolein, verdünnt mit trocknem Äther auf 1/2 Liter, gibt man 100 g trocknes gepulvertes Kaliumcyanid und gießt allmählich 90 g Eisessig hinzu; erhitzt sich das Gemisch hierbei zu stark, so muß man abkühlen. Dann wird mit wenig Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben und destilliert (LOBRY DE BRUYN, *R.* **4**, 223; VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 211). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch. Kp_{16-17}: 93—94°; D_4^{15}: 1,009 (v. D. S.). Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar, schwer löslich in Petroläther (v. D. S.). — Entfärbt alkalische Permanganatlösung (v. D. S.). Verbindet sich nur schwierig mit Brom (v. D. S.). Wird durch Salzsäure zu einem Gemisch von α-Oxy-vinylessigsäure und deren Amid verseift (v. D. S.). Liefert mit Alkohol bei Einleiten von Chlorwasserstoff α-Oxy-vinylessigsäure-äthylester (v. D. S.).

α-Acetoxy-vinylessigsäure-nitril $C_6H_7O_2N = CH_2{:}CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxy-vinylessigsäure-nitril mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 215). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{15-16}: 75—75,5°. D_4^{15}: 1,0355. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in Wasser. — Verbindet sich nur langsam mit Brom.

2. ***Buten-(2)-ol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-propylen-α-carbonsäure, β-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3 = HO\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Acetessigsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Syst. No. 280.

β-Methoxy-crotonsäure $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. Besitzt wahrscheinlich die trans-Konfiguration $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \\ \| \\ H\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (v. PECHMANN, *B.* **28**, 1628). — *B.* Aus β-chlorisocrotonsaurem Kalium mit methylalkoholischer Kalilauge (FRIEDRICH, *A.* **219**, 334). Aus dem Äthylester $CH_3\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (trans-Form?), welcher aus β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester durch Einw. von methylalkoholischer Natriummethylatlösung entsteht (ENKE, *A.* **256**, 209), durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge (v. P., *B.* **28**, 1628). Aus dem Äthylester $CH_3\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (cis-Form?), welcher aus Acetessigester durch Einw. von ätherischer Diazomethanlösung entsteht (v. P., *B.* **28**, 1626), durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge (v. P., *B.* **28**, 1628). — Krystalle. F: 128,5° (F.), 129—130° (v. P.). Sublimierbar (F.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (F.).

β-Äthoxy-crotonsäure $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der β-Chlor-crotonsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (FRIEDRICH, *A.* **219**, 346). Aus dem Kaliumsalz der β-Chlor-isocrotonsäure durch Erhitzen mit

alkoholischer Kalilauge oder alkoholischer Natriumäthylatlösung (FR., *A.* **219**, 328, 334; vgl. AUTENRIETH, *B.* **29**, 1641). — Krystalle (aus Äther). F: 141° (NEF, *A.* **276**, 234). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (FR.). — Gibt bei der Destillation mit Kalkhydrat Äthylisopropenyläther $C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3):CH_2$ (CLAISEN, *B.* **26**, 2732). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlendioxyd, Alkohol und Aceton (FR.). Gibt beim Erhitzen mit sehr konz. Kalilauge Essigsäure (FR.). Lösungen des Calcium- und Bariumsalzes scheiden beim Erhitzen Erdalkalicarbonat ab (FR.). — $KC_6H_9O_3 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (FR.).

β-[Methoxymethoxy]-crotonsäure $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Natrium-Acetessigester und Chlordimethyläther, in absolutem Äther; man verseift ihn mit wäßr. Kalilauge (SIMONSEN, STOREY, *Soc.* **95**, 2108). — Nadeln (aus Äther oder Petroläther). F: 105°. Kp_{34}: 158—160° (geringe Zers.). Leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform und siedendem Petroläther, schwer in Benzol. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. Gibt mit Ozon in Chloroformlösung ein festes Ozonid, das bei der Zersetzung mit Wasser Essigsäure, Formaldehyd und ein Öl liefert. Entfärbt, in Soda gelöst, Kaliumpermanganatlösung sofort. Absorbiert Brom. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° unter Bildung von Formaldehyd und Aceton. Alkoholische Schwefelsäure bildet im wesentlichen Acetessigester neben geringen Mengen des β-[Methoxymethoxy]-crotonsäureesters. — $AgC_6H_9O_4$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

β-Methoxy-crotonsäure-methylester, O-Methyl-acetessigsäure-methylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-methylester mit $NaO\cdot CH_3$ in Methylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 205). — Öl. Kp: 175,8° (korr.). D^{15}: 1,0235.

β-Äthoxy-crotonsäure-methylester $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-methylester mit Natriumäthylat in Äthylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 207). — Krystalle. F: 12°. Kp: 195,7° (korr.). D: 0,999.

β-Propyloxy-crotonsäure-methylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-methylester mit Natriumpropylat in Propylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 208). — Flüssig. Kp: 230,4° (korr.). D: 0,961.

β-Isobutyloxy-crotonsäure-methylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-methylester mit Natriumisobutylat in Isobutylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 208). — Flüssig. Kp: 253,7° (korr.). D: 0,930.

β-Acetoxy-crotonsäure-methylester, O-Acetyl-acetessigsäure-methylester $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (CLAISEN, HAASE, *B.* **33**, 3781). — Flüssig. Kp_{17}: 95°. D^{18}: 1,1006.

β-Butyryloxy-crotonsäure-methylester, O-Butyryl-acetessigsäure-methylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 40 g Butyrylchlorid auf ein Gemisch von 30 g Acetessigsäuremethylester und 39 g Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1160). Durch Einw. von Butyrylchlorid auf Natrium-Acetessigsäuremethylester und Entfernen des isomeren C-Butyryl-acetessigsäuremethylesters durch Ausschütteln mit Sodalösung (BOU., BON., *C. r.* **132**, 701). — Flüssig. Kp_{17}: 113—114° (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1050); Kp_{10}: 104—105°; D^0: 1,065 (BOU., BON., *C. r.* **132**, 703). — Gibt keine Salze (BOU., BON., *C. r.* **132**, 703). Lagert sich durch Erhitzen auf 200° nicht in C-Butyryl-acetessigsäure-methylester um; erhitzt man aber 10 g, gelöst in der 5-fachen Menge Äther, mit 1 g Acetessigsäuremethylester und 1,4 g Natrium bis zum Verschwinden des letzteren, so lagern sich 25% des O-Acylderivates in das C-Acylderivat um; das gleiche geschieht zu 35%, wenn das Natrium durch 12 g Kaliumcarbonat ersetzt wird (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1161). Wäßr. Kalilauge wirkt in der Kälte langsam ein; beim Erhitzen findet Spaltung in Essigsäure und Buttersäure statt (BOU., BON., *C. r.* **132**, 704). β-Butyryloxy-crotonsäure-methylester wird durch wäßr. Ammoniak in Ammoniumbutyrat und Acetessigsäuremethylester, durch Ammoniakgas aber in Butyramid und β-Amino-crotonsäure-methylester gespalten (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1051). Liefert bei der Einw. von Hydrazin 3-Methyl-pyrazolon-(5) $\begin{array}{c}CH_3\cdot C\text{——}CH_2\\ \text{N}\cdot NH\cdot CO\end{array}$ und Buttersäurehydrazid, bei der Einw. von Phenylhydrazin 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) und Buttersäure-phenylhydrazid (BON., *C. r.* **132**, 974). — Färbt sich nicht mit Eisenchlorid (BOU., BON., *C. r.* **132**, 703).

β-Isovaleryloxy-crotonsäure-methylester, O-Isovaleryl-acetessigsäure-methylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Isovalerylchlorid auf ein Gemisch von Acetessigsäuremethylester und Diäthylanilin, zum Schluß auf dem Wasserbade (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1161). — Flüssig. Kp_{23}: 125° (BOU., BON.); Kp_{11}: 113—114°; D_4^0: 1,039 (BON., *C. r.* **133**, 821).

β-n-Capronyloxy-crotonsäure-methylester, O-n-Capronyl-acetessigsäure-methylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Acetessigsäuremethylester und n-Capronylchlorid, neben C-n-Capronyl-acetessigsäure-methylester; Trennung durch verd. Natronlauge, welche den O-Capronylester nicht aufnimmt (BONGERT, *C. r.* **133**, 821; BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1044, 1050). — Flüssig. Kp_{16}: 142°; Kp_{12}: 132°. D_4^0: 1,026. Färbt sich an der Luft und am Licht rasch braun.

O-Carbomethoxy-β-oxy-crotonsäure-methylester, O-Carbomethoxy-acetessigsäure-methylester (Acetessigkohlensäuredimethylester) $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Acetessigsäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester in Äther (CLAISEN, *B.* **25**, 1771). — F: 37—38°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 224—228°; Kp_{19}: 124—126°. Unlöslich in Alkalien.

β-Methoxy-crotonsäure-äthylester, O-Methyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höhersiedende Form $C_7H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \\ \ddot{} \\ H\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). Zur Konfiguration vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 1627. — *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen eines Gemisches aus 12 g Acetessigester mit der ätherischen Lösung von Diazomethan, erhalten aus 20 ccm Nitrosomethylurethan (v. P., *B.* **28**, 1627). — Öl. Kp_{725}: 187—188°. — Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge β-Methoxy-crotonsäure (S. 371).

b) Niedrigersiedende Form $C_7H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \\ \ddot{} \\ H\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). Zur Konfiguration vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 1627, 1628. — *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure mit Natriummethylat in Methylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 209). — Flüssig. Kp: 178,4° (korr.); D^{15}: 1,039 (E.). — Gibt bei der Verseifung β-Methoxy-crotonsäure (v. P., *B.* **28**, 1628).

β-Äthoxy-crotonsäure-äthylester, O-Äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der β-Äthoxy-crotonsäure (S. 371) mit C_2H_5I (FRIEDRICH, *A.* **219**, 333). Beim Versetzen einer Lösung von 1,9 g Natrium in absolutem Alkohol mit 10 g β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester (KOLL, *A.* **249**, 324). Man leitet 10 Minuten lang bei —10° trocknen Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 12 Mol.-Gew. absolutem Alkohol ein und läßt 48 Stunden stehen (CURTISS, *Am.* **17**, 437). Aus Acetessigester und Orthoameisensäureester in Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 567). Aus Acetessigester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid (CLAISEN, *B.* **26**, 2731; Höchster Farbwerke, D. R. P. 80739; *B.* **28** Ref., 662). — Tafeln. F: 31° (PERKIN, *Soc.* **65**, 826), 30—30,5° (F.), 29,5° (K.). Kp: 195° (korr.) (K.); Kp: 199—200° (P.). D_{30}^{30}: 0,9788; D_{35}^{35}: 0,9755; D_{40}^{40}: 0,9723 (P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **85**, 1035. Magnetisches Drehungsvermögen: P. — Spaltet sich beim Überhitzen teilweise in Äthylen und Acetessigester (CLAISEN, HAASE, *B.* **33**, 3778). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol Buttersäure und α-Oxy-γ-äthoxy-butan (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1212). Gibt bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid 3-Methyl-hepten-(3)-on-(5) (BLAISE, M., *A. ch.* [8] **15**, 565).

β-Propyloxy-crotonsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester mit Natriumpropylat in Propylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 210). — Flüssig. Kp: 228,6° (korr.). D^{15}: 0,938.

β-Isobutyloxy-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester mit Natriumisobutylat in Isobutylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 211). — Flüssig. Kp: 247,3° (korr.). D^{15}: 0,933.

β-[Methoxymethoxy]-crotonsäure-äthylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetessigester und Chlordimethyläther in absolutem Äther (SIMONSEN, STOREY, *Soc.* **95**, 2108). Beim Erhitzen des Silbersalzes der β-[Methoxymethoxy]-crotonsäure in Äther mit Äthyljodid auf 100° (SI., ST.). — Farbloses Öl. Kp_{18}: 109—110°. — Entfärbt Brom in Chloroformlösung. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung des Esters mit Ammoniak entsteht Dihydrolutidindicarbonsäureester $NH<\begin{matrix} C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}>CH_2$.

β-Acetoxy-crotonsäure-äthylester, O-Acetyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Acetessigester in Gegenwart von Pyridin (CLAISEN, HAASE, *B.* **33**, 1244). Beim Behandeln von 30 g Kupfer-Acetessigester (1 Mol.-Gew.), verteilt in 250 ccm absolutem Äther, mit 4 Mol.-Gew. Acetylchlorid, gelöst in Äther; der Ester wird zur Entfernung von Acetessigester mit Sodalösung und Natronlauge geschüttelt (NEF, *A.* **266**, 103; **276**, 206). — Flüssig. Kp: 212° bis 214° (nicht unzersetzt); Kp_{29}: 116° (NEF, *A.* **266**, 104); Kp_{12}: 98° (NEF, *A.* **276**, 206); Kp_{12}: 99—99,5° (MICHAEL, *B.* **38**, 2088). — Unlöslich in Sodalösung und in Natronlauge

(NEF, *A.* **266**, 103). Wandelt sich in völlig trocknem Zustande bei 3-stündigem Erhitzen auf 240° im Druckrohr in geringem Betrage in C-Acetyl-acetessigester (Diacetessigester) um; erhitzt man 2 Stunden auf 260°, so wird sämtlicher O-Ester zerlegt; doch erhält man nunmehr (neben anderen Zersetzungsprodukten) Acetylaceton (W. WISLICENUS, KÖSTER, *B.* **34**, 218, 3768; WISLICENUS, *B.* **38**, 546; vgl. dazu BOUVEAULT, BONGERT. *Bl.* [3] **27**, 1163; DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3373). Liefert mit Brom bei −15° α- und γ-Brom-acetessigester und Acetylbromid (NEF, *A.* **276**, 207). Gibt bei Behandlung mit Natriumäthylat Essigester und Acetessigester (NEF, *A.* **266**, 105). Geht durch Erwärmen seiner Essigester-Lösung mit Kaliumcarbonat und etwas Acetessigester in C-Acetyl-acetessigester über, ebenso beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. festem Natrium-Acetessigester (C., H., *B.* **33**, 3780). Das Alkali spielt bei dieser Reaktion nicht die Rolle einer Kontaktsubstanz, vielmehr entsteht nur eine der Menge des vorhandenen Alkalis äquivalente Menge C-Derivat; die Reaktion ist als intermolekularer Vorgang aufzufassen; denn bei der Einw. von O-Acetyl-acetessigester auf Natrium-Benzoylessigester entsteht neben C-Diacetessigester auch C-Acetyl-benzoylessigester (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3392). Bei einstündiger Einw. von Natrium-Acetessigester auf O-Acetyl-acetessigester in Äther entsteht nach MICHAEL (*B.* **38**, 2088) kein C-Acetyl-acetessigester. O-Acetyl-acetessigester gibt mit Phenylhydrazin symm. Essigsäure-phenylhydrazid (NEF, *A.* **266**, 105).

β-Propionyloxy-crotonsäure-äthylester, O-Propionyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetessigester und Propionylchlorid, neben C-Propionyl-acetessigester, der durch Sodalösung entfernt wird (BONGERT, *C. r.* **133**, 820). — Flüssig. Färbt sich allmählich gelb (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1051). Kp_{23}: 121° (BON.); Kp_{12}: 106° (BOU., BON.). D_4^0: 1,061 (BON.).

β-Butyryloxy-crotonsäure-äthylester, O-Butyryl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetessigester und Butyrylchlorid, neben C-Butyryl-acetessigester (BONGERT, *C. r.* **133**, 821). — Flüssig. Kp_{10}: 111—112° (BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1051). D_4^0: 1,033 (BON.).

β-Isobutyryloxy-crotonsäure-äthylester, O-Isobutyryl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Isobutyrylchlorid auf Natrium-Acetessigester, neben C-Isobutyryl-acetessigester; man behandelt das Gemisch mit Sodalösung, in dem β-Isobutyryloxy-crotonsäureester unlöslich ist (BOUVEAULT, *C. r.* **131**, 46; BOU., BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1044, 1051). — Flüssig. Kp_{15}: 117°. D_4^0: 1,033.

β-Isovaleryloxy-crotonsäure-äthylester, O-Isovaleryl-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp_{14}: 122°; D_4^0: 1,018 (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1051).

O-Carbäthoxy-β-oxy-crotonsäure-äthylester, O-Carbäthoxy-acetessigsäure-äthylester (Acetessigkohlensäurediäthylester) $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben wenig Acetylmalonsäureester (Syst. No. 292) aus Natrium-Acetessigsäureäthylester und Chlorameisensäureäthylester in Äther (MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 474; **45**, 583; *Am.* **14**, 487; CLAISEN, *B.* **25**, 1767; vgl. J. WISLICENUS, EHRLICH, *B.* **7**, 892; CONRAD, GUTHZEIT, *A.* **214**, 35; NEF, *A.* **266**, 105; **276**, 213). — Flüssig. Kp_{26}: 148° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 133); Kp_{20}: 136° (MICHAEL, *J. pr.* [2] **45**, 583; *Am.* **14**, 489); Kp_{14}: 130—131° (CLAISEN); Kp_{11}: 133° (PERKIN, *Soc.* **65**, 826). D^{15}: 1,098 (CLAISEN); $D_4^{23,9}$: 1,0890 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 143); D_4^4: 1,1079; D_{15}^{15}: 1,1020; D_{25}^{25}: 1,0933 (PERKIN). $n_\alpha^{23,9}$: 1,43808; $n_D^{23,9}$: 1,44097; $n_\gamma^{23,9}$: 1,45414 (BRÜHL). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. — Liefert mit Brom ein unbeständiges Additionsprodukt (NEF, *A.* **276**, 213). Wird von verdünnter Natronlauge in Aceton, Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt (MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 474). Gibt bei Einw. von Natriumäthylat Acetessigester, Kohlensäurediäthylester und Natriumcarbonat (MICHAEL, *Am.* **14**, 491; vgl. NEF, *A.* **266**, 107).

β-Methoxy-crotonsäure-propylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-propylester mit Natriummethylat in Methylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 212). — Flüssig. Kp: 180—182°.

β-Äthoxy-crotonsäure-propylester $C_9H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-propylester mit Natriumäthylat in Äthylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 213). — F: 18°. Kp: 205,3° (korr.). D^{14}: 0,985.

β-Propyloxy-crotonsäure-propylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-propylester mit Natriumpropylat in Propylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 214). — Flüssig. Kp: 229,7° (korr.). D: 0,971.

β-Isobutyloxy-crotonsäure-propylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-propylester mit Natriumisobutylat in Isobutylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 215). — Flüssig. Kp: 251,4° (korr.). D^{15}: 0,962.

β-Methoxy-crotonsäure-isobutylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-isobutylester mit Natriummethylat in Methylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 215). — Flüssig. Kp: 184,5°.

β-Äthoxy-crotonsäure-isobutylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-isobutylester mit Natriumäthylat in Äthylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 216). — Tafeln. F: 11°. Kp: 206,4° (korr.). D^{15}: 0,975.

β-Propyloxy-crotonsäure-isobutylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-isobutylester mit Natriumpropylat in Propylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 217). — Flüssig. Kp: 228,5° (korr.). D^{15}: 0,955.

β-Isobutyloxy-crotonsäure-isobutylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-isobutylester mit Natriumisobutylat in Isobutylalkohol (ENKE, *A.* **256**, 218). — Flüssig. Kp: 249,8° (korr.). D^{15}: 0,927.

β-[Methoxymethoxy]-crotonsäure-methoxymethylester $C_8H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β-[Methoxymethoxy]-crotonsäure (S. **372**) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck (SIMONSEN, STOREY, *Soc.* **95**, 2110). — Öl. Kp_{20}: 131—132°. — Absorbiert Brom in Chloroformlösung. Liefert bei der Hydrolyse mit Kalilauge β-[Methoxymethoxy]-crotonsäure.

β-[Äthylthio]-crotonsäure $C_6H_{10}O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *Ph. Ch.* **48**, 55. — *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der β-Chlor-crotonsäure (F: 94,5°) mit Natrium-Äthylmercaptid und absolutem Alkohol (AUTENRIETH, *A.* **254**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Äthylisopropenylsulfid (Bd. I, S. 435). Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konz. Salzsäure wird Mercaptan abgespalten. β-Äthylthio-crotonsäure gibt, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine grüne Färbung. — Kupfersalz. In Wasser leicht löslich (A.). — $AgC_6H_9O_2S$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — $Ba(C_6H_9O_2S)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

β-[Äthylthio]-isocrotonsäure $C_6H_{10}O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *Ph. Ch.* **48**, 55. — *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der β-Chlor-isocrotonsäure mit Natrium-Äthylmercaptid und absolutem Alkohol (AUTENRIETH, *A.* **254**, 234). Entsteht unter Entwicklung von Äthylmercaptan, wenn man die durch 20-stündiges Kochen von β.β-Bis-[äthylthio]-buttersäure-äthylester $CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit 10%iger Natronlauge erhaltene Säure umzukrystallisieren versucht (POSNER, *B.* **32**, 2806). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 91—92° (Zers.) (A.), 90—91° (Po.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in 5 Tln. Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther und Benzol (A.), sehr leicht in Eisessig (Po.). — Gibt bei stärkerem Erhitzen Kohlendioxyd und Äthylisopropenylsulfid (Bd. I, S. 435) (A.). Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konz. Salzsäure wird Mercaptan abgespalten (A.). Gibt, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine grüne Färbung (A.). — Kupfersalz. In kaltem Wasser beinahe unlöslich (A.). — Silbersalz. In Wasser leicht löslich. Scheidet beim Kochen mit Wasser Schwefelsilber ab (A.). — $Ba(C_6H_9O_2S)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (A.). — $Ba(C_6H_9O_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Po.).

β-[Äthylsulfon]-isocrotonsäure $C_6H_{10}O_4S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus (1 Mol.-Gew.) β.β-Bis-[äthylsulfon]-buttersäure-äthylester $CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit ($2^1/_2$—3 Mol.-Gew.) konz. Natronlauge, in der Kälte (AUTENRIETH, *A.* **259**, 352). Aus β.β-Bis-[äthylsulfon]-buttersäure-äthylester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak (A.). Aus β-chlor-isocrotonsaurem und äthylsulfinsaurem Natrium, gelöst in Wasser, bei 140° bis 150° (A.). — Blättchen (aus Benzol). F: 98°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol, schwer in kaltem. — Gibt mit Zinn und Salzsäure Äthylmercaptan. Vereinigt sich nicht mit Brom. Wird durch längeres Erhitzen mit Alkalien anscheinend in Tetrolsäure und Äthylsulfinsäure gespalten. — $AgC_6H_9O_4S$. Tafeln.

β-[Isoamylthio]-isocrotonsäure $C_9H_{16}O_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β-Bis-[isoamylthio]-buttersäureäthylester durch Verseifung mit Natronlauge (POSNER, *B.* **34**, 2659). — Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

β-[Äthylthio]-isocrotonsäure-äthylester $C_8H_{14}O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[Äthylthio]-isocrotonsäure mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* **32**, 2807). — Flüssig. Kp_{766}: 195°.

β-[Äthylsulfon]-isocrotonsäure-äthylester $C_8H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Abdampfen einer Lösung von β.β-Bis-[äthylsulfon]-buttersäureäthylester

mit einem nicht zu großen Überschuß von alkoholischem Ammoniak (AUTENRIETH, *A.* **295**, 353). — Öl. Destilliert nicht unzersetzt. — Wird durch überschüssiges Ammoniak oder schwaches Erhitzen mit Salzsäure zu β-[Äthylsulfon]-isocrotonsäure verseift.

3. ***Buten-(2)-ol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3$ = HO·CH_2·CH:CH·CO_2H. *B.* Das Lacton der γ-Oxy-crotonsäure, Crotonlacton $\overset{CH_2\cdot CH:CH}{\underset{O\text{———}CO}{|\qquad\quad|}}$ (Syst. No. 2460), entsteht: aus β.γ-Dichlor-buttersäure beim Erhitzen im langsamen Luftstrom am Rückflußkühler auf 200—215° (LESPIEAU, *C. r.* **138**, 1051; *Bl.* [3] **33**, 466) oder durch Erwärmen mit Wasser und Kaliumcarbonat (L., *C. r.* **141**, 43; *Bl.* [4] **1**, 1114); ferner aus α.β-Dibrom-crotonlacton durch Behandlung der heißen Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit Zinkgranalien (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 284). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der Oxycrotonsäure beim Kochen mit Barytwasser (H., C.). — $Ba(C_4H_5O_3)_2$ (bei 100°). Gummi (H., C.).

γ-Äthoxy-crotonsäure $C_6H_{10}O_3$ = C_2H_5·O·CH_2·CH:CH·CO_2H. *B.* Aus β-Chlor-γ-äthoxy-buttersäure mit alkoholischer Kalilauge (LESPIEAU, *Bl.* [3] **33**, 469). Der Äthylester entsteht aus β-Oxy-γ-äthoxy-buttersäure-äthylester durch Einw. von Phosphorpentoxyd unter etwas vermindertem Druck (L., *C. r.* **140**, 723; *Bl.* [3] **33**, 469); ferner durch Einw. von Natriumäthylat auf β-Chlor-γ-äthoxy-buttersäure-äthylester (L., *C. r.* **140**, 724); man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (L.). — Krystalle. F: 45°. Kp_{26}: 145—146°. Löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Alkohol. — Geht bei der Einw. von Bariumpermanganat in alkalischer Lösung in α.β-Dioxy-γ-äthoxy-buttersäure über.

γ-Äthoxy-crotonsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3$ = C_2H_5·O·CH_2·CH:CH·CO_2·C_2H_5. *B.* Siehe γ-Äthoxy-crotonsäure. — Flüssig. Kp_{19}: 95—96°. Kp_{760}: 201—203° (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 724; *Bl.* [3] **33**, 469).

γ-Äthoxy-crotonsäure-nitril C_6H_9ON = C_2H_5·O·CH_2·CH:CH·CN. *B.* Durch Erhitzen von β-Oxy-γ-äthoxy-butyronitril mit Phosphorpentoxyd unter etwas vermindertem Druck (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 724; *Bl.* [3] **33**, 468). Durch Einw. von Natriumäthylat auf β-Chlor-γ-äthoxy-butyronitril (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 724). — Flüssigkeit, die beim Abkühlen durch verflüssigtes Methylchlorid krystallisiert. Kp_{750}: 190—191°; Kp_{17}: 82,5°.

2-Brom-buten-(2)-ol-(4)-säure-(1), α-Brom-γ-oxy-crotonsäure $C_4H_5O_3Br$ = HO·CH_2·CH:CBr·CO_2H. *B.* Durch Lösen von γ-Oxy-tetrolsäure HO·CH_2·C:C·CO_2H bei etwa 30° in rauchender Bromwasserstoffsäure, neben dem Lacton CH_2·CH:CBr·CO·O (LESPIEAU, VIGNIER, *C. r.* **148**, 420). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 158—160°. Unlöslich in siedendem Petroläther, schwer löslich in Benzol und Äther.

2.3-Dibrom-buten-(2)-ol-(4)-säure-(1), α.β-Dibrom-γ-oxy-crotonsäure $C_4H_4O_3Br_2$ = HO·CH_2·CBr:CBr·CO_2H. *B.* Aus γ-Oxy-tetrolsäure und 2 At.-Gew. Brom bei —10° in Gegenwart von Äther unter Lichtabschluß, neben einer geringen Menge α.β-Dibrom-crotonlacton $\overset{BrC\cdot CH_2}{\underset{BrC\cdot CO}{\colon}}\!\!>O$ (Syst. No. 2460) (LESPIEAU, VIGNIER, *C. r.* **146**, 295). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 137—138°. Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Benzol (L., V., *C. r.* **146**, 296). — Zersetzt sich bei 200° unter Verlust von CO_2 und HBr (L., V., *C. r.* **146**, 296). — Geht bei längerer Einw. von gesättigter Bromwasserstoffsäure in Dibromcrotonlacton über (L., V., *C. r.* **148**, 420). — $KC_4H_3O_3Br_2$ + H_2O. Krystalle. Wird bei 110° langsam wasserfrei, zersetzt sich bei 130° (L., V., *C. r.* **148**, 420).

2.3-Dijod-buten-(2)-ol-(4)-säure-(1), α.β-Dijod-γ-oxy-crotonsäure $C_4H_4O_3I_2$ = HO·CH_2·CI:CI·CO_2H. *B.* Aus γ-Oxy-tetrolsäure und wäßr. Jodjodkaliumlösung (LESPIEAU, VIGNIER, *C. r.* **148**, 422). — F: 173—175° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Aceton. — Läßt sich aus siedender Salzsäure unverändert umkrystallisieren. Einw. von kochender Bromwasserstoffsäure: L., V.

4. ***2-Methyl-propen-(1)-ol-(1)-säure-(3), α-Oxy-α-propylen-β-carbonsäure, α-[Oxymethylen]-propionsäure, β-Oxy-α-methyl-acrylsäure*** $C_4H_6O_3$ = HO·CH:C(CH_3)·CO_2H ist desmotrop mit α-Formyl-propionsäure OHC·CH(CH_3)·CO_2H, Syst. No. 280a.

α-[Äthoxymethylen]-propionsäure, β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäure $C_6H_{10}O_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ж. **38**, 331; *C.* **1906** II, 758; *J. pr.* [2] **73**, 329. — *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der β-Brom-α-methyl-acrylsäure in Alkohol mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 130—140° (EMMERLING, KRISTELLER, *B.* **39**, 2455). Der Äthylester wird erhalten, wenn man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Orthoameisensäuretriäthylester und 3 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäureäthylester auf trocknes gekörntes Zink gießt, kurze Zeit erhitzt, einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt, das Reaktionsprodukt mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt und mit Äther extrahiert (SSOKOLOWSKI, Ж. **37**, 890; *C.* **1906** I, 338). Der Äthylester bildet sich ferner aus dem rohen Acetal des Formylpropionsäureesters $(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bei 12-stündiger Behandlung mit der 10-fachen Menge 5%iger Salzsäure in der Kälte (TSCH., Ж. **38**, 338; *C.* **1906** II, 758; *J. pr.* [2] **73**, 333). Der Äthylester bildet sich auch durch Einw. von Chloroform auf Natrium-α-Propionyl-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumalkoholat (EMMERLING, KRISTELLER, *B.* **39**, 2453, 3549). Man verseift den Ester mit wäßr.-alkoholischem Kali (E., K.) oder mit Säuren (SSO.). — Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 109° (SSO.), 106—107° (E., K.). Sublimiert schon bei Wasserbadtemperatur unter schwacher Zersetzung (E., K.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther (E., K.); leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (SSO.). — Zerfällt beim Kochen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Äthyl-propenyl-äther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (TSCH., Ж. **38**, 1108; *C.* **1907** I, 796; *J. pr.* [2] **74**, 423). Addiert in Schwefelkohlenstoff 2 At.-Gew. Brom (E., K.). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Propionaldehyd, Alkohol und Kohlendioxyd (TSCH., Ж. **38**, 339; *J. pr.* [2] **73**, 334; E., K.). — $NaC_6H_9O_3 + H_2O$ (SSO.). — Kaliumsalz. Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol) (E., K.). Sehr leicht löslich in Wasser (TSCH., Ж. **38**, 340; *J. pr.* [2] **73**, 334). — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Nädelchen. Löslich in Wasser und wäßr. Alkohol (SSO.). — $Ba(C_6H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Nädelchen (SSO.). — Cadmiumsalz. Enthält $3H_2O$. Sehr krystallisationsfähig (E., K.).

β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht wurde vaporimetrisch bestimmt (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **38**, 340; *J. pr.* [2] **73**, 334). — *B.* Aus dem Kaliumsalz der β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäure mit Äthyljodid (EMMERLING, KRISTELLER, *B.* **39**, 2454). Bei 2-stündigem Kochen des trocknen Silbersalzes der β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäure mit Äthyljodid in absolutem Äther (TSCH., Ж. **38**, 337; *C.* **1906** II, 758; *J. pr.* [2] **73**, 333). Vgl. ferner oben die Bildungen der β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäure. — Flüssig. Kp: 200—201° (SSOKOLOWSKI, Ж. **37**, 892; *C.* **1906** I, 338; TSCH., Ж. **38**, 340; *J. pr.* [2] **73**, 334), 198—199° (E., K.). D_0^{20}: 0,9753 (TSCH.).

β-Acetoxy-α-methyl-acrylsäure-äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Formyl-propionsäure-äthylester mit Essigsäureanhydrid bei 140° (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1051) oder mit Acetylchlorid (MICHAEL, MURPHY, *A.* **363**, 101). — Flüssig. Kp_{48}: 132° (v. P.).

5. ***2-Methylol-propen-(1)-säure-(3)*** (?), ***γ-Oxy-α-propylen-β-carbonsäure*** (?), ***α-[Oxymethyl]-acrylsäure*** (?) $C_4H_6O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Man kocht 2.3-Dichlor-propen-(1) mit Kaliumcyanid und Alkohol und zerlegt die gebildeten Nitrile durch Ätzkali. Man erhält Tricarballylsäure neben wenig Oxymethyl-acrylsäure, welche man durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker trennt; tricarballylsaures Blei fällt aus, oxymethylacrylsaures Blei bleibt in Lösung (CLAUS, *A.* **170**, 126). — $AgC_4H_5O_3$. Käsiger Niederschlag. — Bariumsalz. Sirup. — Bleisalz. Nadeln.

α-[Methoxymethyl]-acrylsäure $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[methoxymethyl]-malonsäure $(CH_3 \cdot O \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (KLEBER, *A.* **246**, 103). — Flüssig. Kp: 235—240°. Mischbar mit Wasser. — Wird von Jodwasserstoffsäure zu Isobuttersäure reduziert.

α-[Oxymethyl]-acrylsäure-äthylester $C_6H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Epichlorhydrin, Chlorameisensäureäthylester und 1%igem Natriumamalgam (KELLY, *B.* **11**, 2225). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 145—150°. $D^{21,5}$: 0,9931. — Zerfällt durch konz. Kalilauge in Kohlendioxyd, Äthylalkohol und Allylalkohol.

3. Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_3$.

1. ***Penten-(2)-ol-(4)-säure-(1)*** (?), ***γ-Oxy-α-butylen-α-carbonsäure*** (?), ***γ-Oxy-γ-methyl-crotonsäure*** (?) $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben γ-n-Valerolacton bei 7-stündigem Erhitzen von Pentantriol-(3.4.5)-säure-(1) $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (aus Metasaccharopentose $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$) mit rotem

Phosphor und konz. Jodwasserstoffsäure (F: 127°) im geschlossenen Rohr auf 140° (KILIANI LOEFFLER, *B.* **38**, 2670). — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus wenig Alkohol und Aceton).

2. ***Penten-(2)-ol-(4)-säure-(5), α-Oxy-β-butylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β-äthyliden-propionsäure, Angelactinsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *Darst.* Man löst reines Crotonaldehyd-cyanhydrin in dem doppelten Volum Äther, fügt unter guter Kühlung das gleiche Volum konz. Salzsäure hinzu, läßt 4—5 Stunden in Eiswasser, dann 4—5 Tage bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt mit Wasser, äthert die Säure aus und reinigt sie in Form des Calciumsalzes (FITTIG, *B.* **29**, 2583; F., SCHAAK, *A.* **299**, 5, 37). — Dicker farbloser Sirup. Löslich in Wasser, leicht in Chloroform und Äther (F., SCH.). Wird aus den letzten beiden Lösungen durch Schwefelkohlenstoff und Ligroin sirupös gefällt (F., SCH.). — Spaltet schon im Vakuum Wasser ab (F.; F., SCH.). Das Calciumsalz geht beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure glatt in Lävulinsäure über, während es mit stärker verdünnter Salzsäure erhitzt β-Oxy-γ-n-valerolacton (Syst. No. 2506) liefert (F.; F., SCH.). Gibt mit Brom die β.γ-Dibrom-α-oxy-n-valeriansäure (F., SCH.). — $AgC_5H_7O_3$. Nadeln (aus warmem Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (F., SCH.). — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Blätter (aus warmem Wasser); derbe Aggregate von Prismen (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in Alkohol (F.; F., SCH.). — $Ba(C_5H_7O_3)_2$. Derbe Warzen und Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser als das Calciumsalz (F., SCH.). — $Zn(C_5H_7O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadelaggregate. In Wasser leicht löslich (F., SCH.).

Penten-(2)-ol-(4)-nitril-(5), Crotonaldehyd-cyanhydrin $C_5H_7ON = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Crotonaldehyd durch Behandeln der ätherischen Lösung bei —10° mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und 1 Mol.-Gew. Salzsäure in kleinen Portionen, derart, daß die Flüssigkeit stets sauer bleibt (FITTIG, SCHAAK, *A.* **299**, 34). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack (F., SCH.). Kp_{15}: 132—134° (F., SCH.) (unter teilweisem Zerfall in Blausäure und Crotonaldehyo) (F., *B.* **29**, 2583). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol, unlöslich in CS_2, Ligroin und Wasser (F., SCH.). — Gibt in ätherischer Lösung mit konz. Salzsäure in der Kälte Penten-(2)-ol-(4)-säure-(5), beim Kochen mit Salzsäure aber Lävulinsäure (F.; F., SCH.).

2-Chlor-penten-(2)-ol-(4)-säure-(5), γ-Chlor-angelactinsäure $C_5H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure mit Zink und Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 100). — Krystallinisch. F: 116—116,5° (P., KLEIN, *B.* **11**, 1496). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (P., K.). — Liefert mit Brom γ-Chlor-β.γ-dibrom-α-oxy-n-valeriansäure (P., K.). Gibt beim Behandeln mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid das Chlorid der 2.4-Dichlor-penten-(2)-säure-(5). — $Cu(C_5H_6O_3Cl)_2$. Hellblaues Pulver. In Wasser und Alkohol fast unlöslich. — $AgC_5H_6O_3Cl$. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_5H_6O_3Cl)_2$. Undeutlich krystallinisch. In Wasser leicht löslich.

Äthylester $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1497). — Öl. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 230°.

Isobutylester $C_9H_{15}O_3Cl = CH_3 \cdot CCl:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Isobutylalkohol und Chlorwasserstoff (P., K., *B.* **11**, 1497). — Öl. Kp: 235—240°.

3. ***2-Methyl-buten-(2)-ol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β-butylen-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-crotonsäure*** $C_5H_8O_3 = HO \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 2-Methyl-butanon-(3)-säure-(1) $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, Syst. No. 281.

β-Äthoxy-α-methyl-crotonsäure $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) (F: 73°) mit $NaO \cdot C_2H_5$ in Alkohol (FRIEDRICH, *A.* **219**, 357). — Undeutliche Prismen (aus Äther). F: 131—133°.

β-Äthoxy-α-methyl-crotonsäure-methylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol mit 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1)-methylester (KOLL, *A.* **249**, 311). — Kp: 203° bis 204°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther.

β-Propyloxy-α-methyl-crotonsäure-methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Natrium in Propylalkohol mit 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1)-methylester (KOLL, *A.* **249**, 313). — Kp: 215° bis 216°.

O-Carbäthoxy-β-oxy-α-methyl-crotonsäure-äthylester, O-Carbäthoxy-methylacetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Methylacetessigsäure-äthylester und Chlorameisensäureäthylester (CLAISEN, HORI,

B. **25**, 1774; MICHAEL, *Am.* **14**, 511). — Flüssig. Kp_{15}: 136—139° (C., H.); Kp_{20}: 137° (korr.) (M.). D^{15}: 1,085 (C., H.); D_4^{20}: 1,0775 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 142); $n_\alpha^{17,6}$: 1,43829; $n_D^{17,6}$: 1,44091; $n_\gamma^{17,6}$: 1,45308 (B.). — Natriumäthylat bewirkt Spaltung in Kohlendioxyd, Kohlensäurediäthylester und Natrium-Methylacetessigester (M.).

β-[Äthylthio]-α-methyl-crotonsäure $C_7H_{12}O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β-Bis-[äthylthio]-α-methyl-buttersäure-äthylester durch Verseifung und Umkrystallisieren der entstandenen Säure aus Essigsäure oder Wasser (POSNER, *B.* **32**, 2807). — Blättchen. F: 99—101°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. — $Ba(C_7H_{11}O_2S)_2+2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_9H_{16}O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{766}: 192—194° (POSNER, *B.* **32**, 2808).

4. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***Hexen-(2)-ol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-amylen-α-carbonsäure, β-Oxy-γ-äthyl-crotonsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH){:}CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Hexanon-(3)-säure-(1) $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Syst. No. 281.

β-Isobutyryloxy-γ-äthyl-crotonsäure-methylester, O-Isobutyryl-butyrylessigsäure-methylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrylessigsäuremethylester mit Natrium und Isobutyrylchlorid, neben C-Isobutyryl-butyrylessigsäure-methylester (Syst. No. 287); Trennung durch Sodalösung, die den O-Isobutyrylester nicht aufnimmt (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1095). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{18}: 128°. D_4^0: 1,029. — Ohne Einw. auf Eisenchlorid.

β-Butyryloxy-γ-äthyl-crotonsäure-äthylester, O-Butyryl-butyrylessigsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigsäureäthylester und Buttersäureanhydrid in absolutem Äther bei Einw. von Zink, neben dem C.C-Dibutyryl-essigsäureäthylester (LUNIAK, *B.* **42**, 4811). — Flüssigkeit von eigentümlichem fruchtartigem Geruch. Kp_{12}: 137—137,5°. D_4^{20}: 0,9956. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2. ***Hexen-(2)-ol-(4)-säure-(6), β-Oxy-γ-amylen-α-carbonsäure, β-Propenyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. molekularer Mengen von Crotonaldehyd und Bromessigester auf Zink unter sorgfältiger Kühlung; man zersetzt mit wäßr. Äther, behandelt mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert im Vakuum. Man verseift den Ester mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur (JAWORSKI, REFORMATSKI, *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 273; *C.* **1903** II, 555). — Öl von charakteristischem Teergeruch. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Geht durch kurzes Kochen mit Barytwasser in Sorbinsäure über. — $Ba(C_6H_9O_3)_2$.

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_2: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (JAWORSKI, REFORMATSKI, *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 271; *C.* **1903** II, 555).

3. ***2-Methyl-penten-(3)-ol-(2)-säure-(5), γ-Oxy-γ-methyl-α-butylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ.γ-dimethyl-crotonsäure, Terelactonsäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure (Terelactonsäurelacton, Syst. No. 2460) entsteht: aus β.γ-Dibrom-isocapronsäure beim Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von kalter Sodalösung (FITTIG, GEISLER, *A.* **208**, 48); aus Terebilensäure (Syst. No. 2619) bei längerem Erhitzen auf 250—270° (FI., FROST, *A.* **226**, 372). Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz beim Kochen mit Barytwasser (FI., G., *A.* **208**, 49). — $Ba(C_6H_9O_3)_2$ (bei 80°). Amorph, glasartig. Die wäßr. Lösung scheidet beim Eindunsten auf dem Wasserbade fortwährend Bariumcarbonat ab (FI., G.).

4. ***3-Methyl-penten-(2)-ol-(4)-säure-(5), α-Oxy-β-methyl-β-butylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β-äthyliden-buttersäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

Amid $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des Tiglinaldehydcyanhydrins und Umkrystallisieren aus Methylalkohol (JOHANNY; vgl.: REDLICH, *Z. Kr.* **29**, 276; *Groth, Ch. Kr.* 3, 461). — Rhombisch bipyramidale Krystalle (aus Methylalkohol). In Wasser löslich.

5. ***3-Methylsäure-penten-(2)-ol-(2), β-Oxy-β-amylen-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-crotonsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot C(OH):C(C_2H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Äthyl-acetessigsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$, Syst. No. 281.

β-Methoxy-α-äthyl-crotonsäure-methylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot C(O\cdot CH_3):C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natrium in Methylalkohol mit β-Chlor-α-äthyl-crotonsäure-methylester (Koll, *A.* **249**, 321). — Flüssig. Kp: 188—190°.

β-Äthoxy-α-äthyl-crotonsäure-methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von β-Chlor-α-äthyl-crotonsäure-methylester auf Natriumäthylat in Alkohol (Koll, *A.* **249**, 323). — Flüssig. Kp: 208—209°.

O-Carbäthoxy-β-oxy-α-äthyl-crotonsäure-äthylester, O-Carbäthoxy-äthylacetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Äthylacetessigsäure-äthylester und Chlorameisensäureäthylester (Michael, *Am.* **14**, 507). — Flüssig. Kp_{20}: 146° (nicht ohne Zers.) (M.). D_4^{20}: 1,0559 (Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 142). n_α^{18}: 1,44127; n_D^{18}: 1,44396; n_γ^{18}: 1,45621 (B.). — Wird durch Natriumäthylat in Natrium-Äthylacetessigsäure-äthylester, Kohlensäurediäthylester und Kohlendioxyd zerlegt (M.). Liefert mit Phenylhydrazin Kohlensäure-äthylester-phenylhydrazid (M.).

β-[Äthylthio]-α-äthyl-crotonsäure $C_8H_{14}O_2S = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5):C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch tagelanges Kochen von β.β-Bis-[äthylthio]-α-äthyl-buttersäure-äthylester mit Natronlauge (Posner, *B.* **32**, 2808). — Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). F: 64—65°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Solvenzien. — $Ba(C_8H_{13}O_2S)_2 + 2H_2O$. Hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 150°.

5. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$.

1. ***2-Methyl-hexen-(4)-ol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-δ-hexylen-β-carbonsäure, β-Oxy-α-methyl-γ-äthyliden-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. molekularer Mengen von Crotonaldehyd und α-Brom-propionsäure-äthylester auf Zink unter sorgfältiger Kühlung; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit wäßr. Äther und behandelt es mit verdünnter Schwefelsäure. Man verseift den Ester mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur (Jaworski, Reformatski, *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 278; *C.* **1903** II, 556). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Wird von Natronlauge bei 150° in α-Methyl-sorbinsäure übergeführt. — $KC_7H_{11}O_3 + 1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Weiße, unter siedendem Wasser schmelzende Wärzchen. Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{15}: 110—112° (J., R., *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 277; *C.* **1903** II, 556).

2. ***2-Methyl-hexen-(5)-ol-(2)-säure-(1), β-Oxy-ε-hexylen-β-carbonsäure, α-Methyl-β-allyl-milchsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Allylaceton wird in Äther gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge gepulvertes Cyankalium zugesetzt und unter Kühlung die theoretische Menge Salzsäure zugetropft. Nach zwei Tagen wird die ätherische Lösung verdunstet. Das zurückbleibende, unreine Nitril wird zur Verseifung mit ätherischer Salzsäure 14 Tage stehen gelassen. Als Nebenprodukt entsteht etwas Amid, das schwerer als die Säure von Äther aufgenommen wird (Fittig, de Haven-Boyd, *A.* **303**, 173). — Bräunliche sirupöse Flüssigkeit. — Wird beim Behandeln des Calciumsalzes mit Natriumamalgam nicht verändert, wird von siedender Natronlauge nicht umgelagert, geht aber beim Kochen mit Salzsäure in α.α'-Dimethyl-tetrahydrofuran-α-carbonsäure über. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättrige Krystalle (aus Wasser). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 4,94 Tle. wasserfreies Salz. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_7H_{13}O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Siehe die Säure. — Tafeln. F: 71°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (Fittig, de Haven-Boyd, *A.* **303**, 176).

3. ***3-Methyl-hexen-(3)-ol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-methyl-β-amylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β-propyliden-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Acetat des α-Methyl-β-äthyl-acrolein-cyanhydrins (S. 381) durch längeres Behandeln mit rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur, neben dem Amid der Säure; man reinigt die Säure in Form des Calciumsalzes (Johanny, *M.* **11**, 407, 409). Durch Kochen des Amids mit Kalkmilch (J., *M.* **11**, 411) oder Barytwasser (J., *M.* **15**, 416). — Zerfließliche Blättchen. F: 43° (J., *M.* **15**, 418). Mit Wasserdampf wenig flüchtig (J., *M.*

15, 419). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig (J., *M.* **15**, 419). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen Ameisensäure, 2-Methyl-pentan und 2-Jod-2-methyl-pentan (J., *M.* **15**, 424). Liefert mit Brom $\beta.\gamma$-Dibrom-α-oxy-β-methyl-n-capronsäure (J., *M.* **15**, 420). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (J., *M.* **11**, 409, 411). — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Rhombisch bipyramidale (STENGEL, *M.* **15**, 197, 416; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 490) Platten. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (J., *M.* **15**, 416). — $Zn(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in heißem Wasser (J., *M.* **15**, 419).

Amid $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von 1 Tl. des Acetats des Nitrils (s. u.) mit 5 Tln. rauchender Salzsäure, neben der Säure (J., *M.* **11**, 407). — Wahrscheinlich trikline (STENGEL, *M.* **15**, 196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 482) Tafeln (aus Alkohol-Äther) (J., *M.* **15**, 416). F: 100—101° (J., *M.* **11**, 407).

Nitril, α-Methyl-β-äthyl-acrolein-cyanhydrin $C_7H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Bei 50-stündigem Erhitzen auf 45° von 1 Vol. α-Methyl-β-äthyl-acrolein mit 1 Vol. wasserfreier Blausäure (JOHANNY, *M.* **11**, 401). — Flüssigkeit. Zersetzlich.

Acetat des Nitrils $C_9H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus α-Methyl-β-äthyl-acrolein-cyanhydrin (s. o.) durch Erhitzen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 130—135° im Druckrohr (JOHANNY, *M.* **11**, 405). — Flüssig. Kp_{22}: 110° bis 114°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, nicht mischbar mit Wasser.

4. ***3-Methylsäure-hexen-(5)-ol-(2), β-Oxy-ε-hexylen-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-allyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylacetessigsäureäthylester und Natriumamalgam; man isoliert die Säure als Kupfersalz (ZEIDLER, *A.* **187**, 45). — Sirup. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. Mit Wasser mischbar. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Körner. Leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol. — $HO\cdot ZnC_7H_{11}O_3$. Krystallkörner. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

5. ***2.2-Dimethyl-penten-(3)-ol-(1)-säure-(5), δ-Oxy-$\gamma.\gamma$-dimethyl-α-butylen-α-carbonsäure*** $C_7H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-tägiges Erhitzen von Formisobutyracetaldol $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ mit festem Kaliumcarbonat auf 110—115° (BUSCH, GOLDENTHAL, *M.* **27**, 1161). Aus 2.2-Dimethyl-penten-(3)-ol-(1)-al-(5) (Bd. I, S. 844) durch Oxydation an der Luft (B., G.). Das zugehörige Lacton (Syst. No. 2460) entsteht aus äquimolekularen Mengen Dimethylpropanolal $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$, Malonsäure und alkoholischem Ammoniak; man dampft den Alkohol sofort ab und erwärmt das Gemisch ca. 1 Stde. auf dem Wasserbade; das auskrystallisierende Lacton gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Oxysäure (SILBERSTEIN, *M.* **25**, 13). — Schwach gelbe Krystalle. F: 104—105° (B., G.). — Addiert 2 At.-Gew. Brom (B., G.). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2$. Krystalle. Löslich in Wasser (B., G.). — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Weiß. Amorph (S.).

6. ***2.2-Dimethyl-penten-(4)-ol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β-methyl-δ-amylen-β-carbonsäure, β-Oxy-$\alpha.\alpha$-dimethyl-β-vinyl-propionsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Den Äthylester erhält man neben etwas Tetramethylbernsteinsäurediäthylester wie folgt: In einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben bringt man 100 g Zinkspäne, 50 g Benzol, eine gewisse Menge von Kupferzink oder von Zink, welches aus einer früheren Operation stammt, sowie 25—30 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester, erhitzt die Mischung zum Sieden, setzt 10 g Acrolein hinzu, fährt nach Aufhören der Reaktion mit dem Zusatz von Benzol, Bromisobuttersäureester und Acrolein — der Ester muß im Verhältnis zum Acrolein stets im Überschuß sein — fort, bis 200 g Benzol, 70 g Acrolein und 200 g Ester verbraucht sind, und beendigt die Operation durch 15 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade. Man verseift den Äthylester mit alkoholischer Kalilauge (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 363). — Sehr dickliche Flüssigkeit. Kp_{23}: 159°. — Bildet ein gummiartiges Dibromid. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{19}: 106° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 363). — Gibt mit Benzol unter dem Einfluß von Phosphorpentoxyd den Ester $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

7. ***2.2-Dimethyl-3-methylol-buten-(3)-säure-(1), β-Methyl-γ-oxymethyl-γ-butylen-β-carbonsäure, γ-Oxy-$\alpha.\alpha$-dimethyl-β-methylen-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das $\alpha.\alpha$-Dimethyl-β-methylen-butyrolacton (Syst. No. 2460), entsteht in geringer Menge bei der Elektrolyse eines Gemisches von trimethylparaconsaurem Kalium und dem Kaliumsalz des sauren Bernsteinsäureäthylesters (NOYES, *Am.* **33**, 361). — $AgC_7H_{11}O_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

6. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***Octen-(2)-ol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-heptylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-n-amyl-acrylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit n-Capronyl-essigsäure $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Syst. No. 281.

β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäure $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht durch Erhitzen des Dimethylacetals des n-Capronyl-essigsäure-methylesters auf 180—200° (Temperatur des Bades) (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 511); man verseift den Ester mit wäßr. alkoholischer Kalilauge (M., *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 518). — Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). F: 54,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd α-Methoxy-α-n-amyl-äthylen. Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Methyl-n-amyl-keton. Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung nur schwach rötlich gefärbt.

β-Äthoxy-β-n-amyl-acrylsäure $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen des Diäthylacetals des n-Capronyl-essigsäureäthylesters auf 180—200° (Temperatur des Bades) (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 512); man verseift den Ester mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (M., *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 519). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 74,5°. — Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd α-Äthoxy-α-n-amyl-äthylen. Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Methyl-n-amyl-keton. Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung nur schwach rötlich gefärbt.

β-Propyloxy-β-n-amyl-acrylsäure $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Propylester entsteht durch Erhitzen des Dipropylacetals des n-Capronyl-essigsäurepropylesters auf 200° (Temperatur des Bades) (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 513); man verseift ihn mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (M., *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**. 520). — Stäbchen (aus verdünntem Methylalkohol). F: 58°. — Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd α-Propyloxy-α-n-amyl-äthylen. Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Methyl-n-amyl-keton. Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung nur schwach rötlich gefärbt.

β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäure-methylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe oben β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäure. — Flüssig. Kp: 232—233° (korr.) (MOUREU, *C. r.* **138**, 208). D_0^0: 0,9806; D_0^{16}: 0,9676; n_D^{16}: 1,4592 (M., *Bl.* [3] **31**, 511). — Wird durch heiße verdünnte Schwefelsäure in n-Capronyl-essigsäuremethylester verwandelt (M., *Bl.* [3] **31**, 512). Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung nur schwach rötlich gefärbt.

β-Äthoxy-β-n-amyl-acrylsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben β-Äthoxy-β-n-amyl-acrylsäure. — Flüssig. Kp: 253—254° (korr.) (MOUREU, *C. r.* **138**, 208). D_0^0: 0,9508; D_0^{15}: 0,9381; n_D^{15}: 1,4564 (M., *Bl.* [3] **31**, 512). — Gibt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, n-Capronyl-essigsäureäthylester (M., *Bl.* [3] **31**, 513). Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung nur schwach rötlich gefärbt (M., *Bl.* [3] **31**, 513). Liefert mit Phenylhydrazin bei 200—210° Phenyl-n-amyl-pyrazolon $HN<\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_5H_{11}\\ CO\text{———}CH\end{matrix}$ (M., LAZENNEC, *C. r.* **142**, 1535; *Bl.* [3] **35**, 853).

β-Propyloxy-β-n-amyl-acrylsäure-propylester $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe oben β-Propyloxy-β-n-amyl-acrylsäure. — Flüssig. Kp: 279—280° (korr.) (MOUREU, *C. r.* **138**, 208). D_0^0: 0,9348; $D_0^{16,5}$: 0,9221; $n_D^{16,5}$: 1,4564 (M., *Bl.* [3] **31**, 513). — Gibt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure n-Capronyl-essigsäurepropylester (M., *Bl.* [3] **31**, 514). Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung nur schwach rötlich gefärbt (M., *Bl.* [3] **31**, 513).

β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäure-nitril $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. n-Amyl-propiolsäurenitril und 2 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge durch Erhitzen (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 340; *Bl.* [3] **35**, 528). — Kp_{15}: 125—131°. D_0^{23}: 0,9124.

β-Äthoxy-β-n-amyl-acrylsäure-nitril $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. n-Amyl-propiolsäurenitril und 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge durch Erhitzen (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 340; *Bl.* [3] **35**, 528). — Kp_{11}: 135—137°. D_0^{23}: 0,8938. — Wird von 10%iger Schwefelsäure kaum, von 20%iger sehr langsam angegriffen, durch 50%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade innerhalb 3 Stunden in Methyl-n-amyl-keton, Alkohol, Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten.

2. ***3-Methylsäure-hepten-(5)-ol-(4), δ-Oxy-ε-heptylen-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-γ-äthyliden-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. molekularer Mengen von Crotonaldehyd und α-Brom-buttersäure-äthylester auf Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit wäßr.

Äther. Der Äthylester wird mit 20%iger Barytlösung in der Kälte verseift (JAWORSKI, REFORMATSKI, *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 283; *C.* **1903** II, 556). — Sirup mit charakteristischem Teergeruch. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Liefert mit Natronlauge bei 150° α-Äthyl-sorbinsäure. — $AgC_8H_{13}O_3$. Leicht zersetzlich.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{15}: 128—130° (J., R., *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 282; *C.* **1903** II, 556).

3. ***3-Methyl-hepten-(6)-ol-(3)-säure-(1), β-Oxy-β-methyl-ε-hexylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-methyl-δ-vinyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von Zink bei Wasserbadtemperatur auf ein Gemisch molekularer Mengen Allylaceton und Bromessigsäureäthylester; man verseift ihn mittels alkoholisch-wäßr. Kalilauge (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **33**, 1476). — Flüssig. Kp_{25}: 175°. — Geht bei 5—6-stündigem Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat unter Abspaltung von Wasser (wobei gleichzeitig geringe Kohlendioxyd-Abspaltung stattfindet) in die 3-Methyl-heptadien-(2.6)-säure-(1) über. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{20}: 123—125° (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **33**, 1475).

4. ***4-Methyl-hepten-(2)-ol-(4 oder 5)-säure-(1)*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton $C_8H_{12}O_2$ (Syst. No. 2460) entsteht bei der Kondensation von α-Methyl-β-äthyl-acrolein mit Malonsäure in Gegenwart von Pyridin; man löst das Lacton in Natronlauge (DOEBNER, WEISSENBORN, *B.* **35**, 1146). — $AgC_8H_{13}O_3$. Weißer käsiger Niederschlag, in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung löslich.

5. ***2.2-Dimethyl-hexen-(4)-ol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β-methyl-δ-hexylen-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-γ-äthyliden-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. molekularer Mengen von Crotonaldehyd und α-Brom-isobuttersäureester auf Zink; man zersetzt mit wäßr. Äther, behandelt mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert den Ester im Vakuum. Man verseift den Ester mit Barytwasser (JAWORSKI, REFORMATSKI, *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 285; *C.* **1903** II, 556). Der Äthylester entsteht ferner als Nebenprodukt bei der Kondensation von α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit Acetaldehyd in Gegenwart von Zink, neben β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester und etwas Pentamethylglutarsäurediäthylester (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 114). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Wasser (J., R.; J.). — $NaC_8H_{13}O_3 + 5H_2O$. Täfelchen. F: 110°. In Wasser und Alkohol leicht löslich (J., R.; J.). — $KC_8H_{13}O_3 + H_2O$. Blättchen. In Wasser leicht löslich (J., R.; J.). — $AgC_8H_{13}O_3$. Pulver. Bei 100° beständig. In Wasser unlöslich (J., R.; J.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp_{17}: 118—120° (JAWORSKI, REFORMATSKI, *B.* **35**, 3638; J., Ж. **35**, 285; *C.* **1903** II, 556); Kp_{13}: 112° (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 114). Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser (J., R.).

6. ***2.4-Dimethyl-hexen-(4)-ol-(3)-säure-(6), γ-Oxy-β.δ-dimethyl-α-amylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-methyl-γ-isopropyl-crotonsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das β-Methyl-γ-isopropyl-crotonlacton (Syst. No. 2460), entsteht aus β.δ-Dimethyl-sorbinsäure-äthylester bei der Verseifung mit Natronlauge neben dem Natriumsalz der β.δ-Dimethyl-sorbinsäure. Aus dem Lacton erhält man das Bariumsalz der γ-Oxy-β-methyl-γ-isopropyl-crotonsäure durch Kochen mit Barytwasser (RUPE, *A.* **369**, 346). — $AgC_8H_{13}O_3$. Weißer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{13}O_3)_2$. Glasartige Masse. Leicht löslich in Wasser.

7. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***Nonen-(2)-ol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-octylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-n-hexyl-acrylsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Önanthoylessigsäure $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Syst. No. 281.

β-Methoxy-β-n-hexyl-acrylsäure $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht durch Erhitzen des Dimethylacetals des Önanthoylessigsäuremethylesters auf 175° (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 514); man verseift den Ester mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (M., *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 520). — Krystalle (aus verdünntem

Methylalkohol). F: 55,5°. — Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 α-Methoxy-α-n-hexyl-äthylen. Wird durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Methyl-n-hexylketon verseift. Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung schwach rötlich gefärbt.

β-Methoxy-β-n-hexyl-acrylsäure-methylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe β-Methoxy-β-n-hexyl-acrylsäure (S. 383). — Flüssig. Kp: 245—248° (korr.); D_0^0: 0,9717; D_0^{15}: 0,9596; n_D^{15}: 1,4584 (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 514). — Wird durch verdünnte Schwefelsäure in Önanthoylessigsäuremethylester verwandelt. Wird durch alkoholische Eisenchloridlösung schwach rötlich gefärbt.

β-Methoxy-β-n-hexyl-acrylsäure-nitril $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. n-Hexyl-propiolsäurenitril und 2 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge durch Erhitzen (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 340; *Bl.* [3] **35**, 529). — Kp_{11}: 138° bis 142°. D_0^{23}: 0,9082.

β-Äthoxy-β-n-hexyl-acrylsäure-nitril $C_{11}H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. n-Hexyl-propiolsäurenitril und 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge durch Erhitzen (M., L., *C. r.* **142**, 340; *Bl.* [3] **35**, 529). — Kp_{14}: 141—143°. D_0^{23}: 0,8886.

2. ***2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6)-säure-(1 oder 7)*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1504; R., ALTENBURG, *B.* **41**, 3953. — *B.* Beim Erhitzen von Cineolsäure (Syst. No. 2593) mit Wasser auf 160—165° (R., *C.* **1898** II, 1055; *B.* **33**, 1133). Durch Erhitzen von α-Cinensäure (Syst. No. 2572) mit Wasser auf 160° (R.). Durch Erwärmen von Brom-2.6-dimethyl-heptanolsäure-(1) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ mit alkoholischer Kalilauge (R., RONUS, *B.* **34**, 2197). — Blättchen (aus Wasser); verfilzte Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60°; Kp_{10}: 152—153° (geringe Zers.); leicht löslich, außer in kaltem Wasser und Petroläther (R., *B.* **33**, 1137). — Geht durch Destillation in 2.6-Dimethyl-heptadien-(2.5)-säure-(1) über (R., *B.* **33**, 1138). Liefert mit Brom ein öliges Dibromid (R., *B.* **33**, 1138). — $AgC_9H_{15}O_3$. Amorph. In Wasser ziemlich leicht löslich (R., *B.* **33**, 1137). — $Mg(C_9H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch. Wenig löslich in Wasser (R., *B.* **33**, 1137).

8. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***2.6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(6)-säure-(8), β-Oxy-β.ζ-dimethyl-ε-heptylen-α-carbonsäure, β-Oxy-α.β-dihydro-geraniumsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) mit Jodessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 394) oder durch Kondensation von 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (TIEMANN, *B.* **31**, 825). Man verseift den Äthylester mit 15 %iger wäßr.-alkoholischer Kalilauge (T.). — Zähes hellgelbes Öl. Kp_8: 168°; D^{18}: 1,020; n_D: 1,46998 (T.). — Liefert beim Schütteln mit 70 %iger Schwefelsäure α-Cyclogeraniumsäure $\begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH{=\!=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (F: 106°) (Syst. No. 894) (T.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Geraniumsäure (Bd. II, S. 491) (BA., BO.; T.).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssigkeit. Kp_7: 125—135° (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 394); Kp_{25}: ca. 150° (TIEMANN, *B.* **31**, 826). $D^{17,5}$: 0,9621; n_D: 1,45759 (T.). — Gibt beim Kochen mit Eisessig und Zinkchlorid Geraniumsäureäthylester (BA., BO.). Wird durch Kochen mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge langsam verseift (T.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat (Kp: 250°; Kp_7: 140°) (BA., BO.).

2. ***2.6-Dimethyl-octen-(4)-ol-(6)-säure-(8), β-Oxy-β.ζ-dimethyl-γ-heptylen-α-carbonsäure, β-Oxy-α.β-dihydro-isogeraniumsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von 31,5 g 2-Methyl-hepten-(4)-on-(6), 41,75 g Bromessigsäureäthylester und 16,25 g geraspeltem Zink auf dem Wasserbade, schüttelt das vom Zink abgegossene Reaktionsprodukt mit 250 g 10 %iger Schwefelsäure und destilliert mit Wasserdampf (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 563). — Kp_{20}: 125—135°. D^{17}: 0,9385. n_D: 1,45579. — Die bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge entstehende freie Säure zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd und Bildung von Isogeraniolen (Bd. I, S. 260), und Isogeraniumsäure (Bd. II, S. 492).

3. ***2.6-Dimethyl-octen-(6)-ol-(2)-säure-(8), ζ-Oxy-β.ζ-dimethyl-α-heptylen-α-carbonsäure, ζ-Oxy-ε.ζ-dihydro-geraniumsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

Nitril, 2.6-Dimethyl-octen-(6)-ol-(2)-nitril-(8) $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus Geraniumsäurenitril durch Behandeln mit 70%iger Schwefelsäure in der Kälte (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1002, 1006). — Öl. Kp_{10}: 152°. — Geht beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 100° in Cyclogeraniumsäurenitril über (BA., BOU.; vgl. TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* **31**, 890).

4. ***2.2.4-Trimethyl-hepten-(4)-ol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β.δ-dimethyl-δ-heptylen-β-carbonsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Silbersalz entsteht aus 2.2.4-Trimethyl-hepten-(4)-ol-(3)-al-(1) (Bd. I, S. 844) mit Silberoxyd (MORAWETZ, *M.* **26**, 131). — $AgC_{10}H_{17}O_3$. Blättchen (aus Wasser).

9. 2.3.7-Trimethyl-octen-(6)-ol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-γ.η-dimethyl-ζ-octylen-β-carbonsäure, Oxydihydro-α-methyl-geraniumsäure $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und α-Brom- oder α-Chlor-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Zink oder Magnesium (TIFFENEAU, *C. r.* **146**, 1154). — Flüssig. Kp_{15}: 145—146°. D^0: 0,9694. — Geht unter dem Einfluß von Acetylchlorid in den α-Methyl-geraniumsäure-äthylester (Bd. II, S. 493) über.

Amylester $C_{16}H_{30}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und α-Chlor-propionsäure-amylester in Gegenwart von Zink oder Magnesium (TIFFENEAU, *C. r.* **146**, 1154). — Flüssig. Kp_{14}: 175—185° (teilweise Wasserabspaltung). D^0: 0,953.

10. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. ***2.6-Dimethyl-decen-(1)-ol-(7)-säure-(10), γ-Oxy-δ.ϑ-dimethyl-ϑ-nonylen-α-carbonsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton $C_{12}H_{20}O_2$ (Syst. No. 2460) wird erhalten, wenn man Citronellal mit Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade erwärmt und das entstandene Gemisch von Citronellidenessigsäure und der durch Umlagerung gebildeten, nicht isolierten Säure $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit heißer verdünnter Schwefelsäure behandelt. Aus dem Lacton erhält man das Calciumsalz der 2.6-Dimethyl-decen-(1)-ol-(7)-säure-(10) beim Kochen mit Kalkwasser (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 2814). — $Ca(C_{12}H_{21}O_3)_2$. Amorph.

2. ***2.2.3.7-Tetramethyl-octen-(6)-ol-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β.γ.η-trimethyl-ζ-octylen-β-carbonsäure, Oxydihydro-α.α-dimethyl-geraniumsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink oder Magnesium (TIFFENEAU, *C. r.* **146**, 1155). — Kp_{14}: 160—163°. D^0: 0,9644. — Geht unter dem Einfluß von Acetylchlorid in α.α-Dimethyl-geraniumsäure-äthylester (Bd. II, S. 494) über.

11. Oxylycopodiumölsäure $C_{16}H_{30}O_3 = HO\cdot C_{15}H_{28}\cdot CO_2H$.

V. Findet sich, an Glycerin gebunden, im Öle alter Lycopodiumsporen (LANGER, *Ar.* **227**, 251). — *Darst.* Man verseift das Öl mit Bleioxyd und heißem Wasser (L.). — Körnige Masse. F: 28°. Löslich in Alkohol. — Addiert 2 At.-Gew. Brom. — $AgC_{16}H_{29}O_3$.

12. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. ***Octadecen-(9)-ol-(12)-säuren-(1), λ-Oxy-ϑ-heptadecylen-α-carbonsäuren***

$$C_{18}H_{34}O_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\cdot H \\ \qquad HO_2C\cdot[CH_2]_7\cdot C\cdot H \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\cdot H \\ \qquad\qquad H\cdot C\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H \end{array}$$

a) ***Niedrigschmelzende Octadecen-(9)-ol-(12)-säure-(1), Ricinusölsäure, Ricinolsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GOLDSOBEL, *B.* **27**, 3121. — *V.* An Glycerin gebunden als Hauptbestandteil des

Ricinusöls (SAALMÜLLER, *A.* **64**, 108). — *Darst.* Man verseift Ricinusöl mit Alkalilauge, zerlegt die Seife durch Salzsäure, löst das abgeschiedene Säuregemisch in $^1/_3$ Volum Alkohol und scheidet durch längeres Abkühlen auf —10° bis —12° sehr geringe Mengen fester Fettsäuren (Stearinsäure; Palmitinsäure ?) ab. Der Alkohol wird verjagt, der Rückstand mit Bleioxyd behandelt und das ricinolsaure Blei durch Äther in Lösung gebracht, in dieser Lösung dann durch Salzsäure zersetzt; man verjagt nach Zusatz von Wasser den Äther, löst die Ricinolsäure in Ammoniak, fällt mit Bariumchlorid und krystallisiert das Bariumsalz aus Alkohol um; man zersetzt es mit Salzsäure (SAALMÜLLER, *A.* **64**, 110, 113). Man verseift Ricinusöl und fällt die Lösung der rohen Seife fraktioniert mit Calciumchlorid. Die ersten Fraktionen des Calciumsalzes, $^1/_3$ der ganzen Fällung entsprechend, werden beseitigt und die späteren (ca. $^1/_2$ der ganzen Fällung) zweimal aus Alkohol umkrystallisiert (CLAUS, HASSENKAMP, *B.* **9**, 1916). Das so gewonnene Produkt enthält noch etwas Dioxystearinsäure (F: 141° bis 143°) (H. MEYER, *Ar.* **235**, 185). Durch bloßes Ausfrierenlassen gereinigte Ricinolsäure (KRAFFT, *B.* **21**, 2731) enthält als Verunreinigungen Stearinsäure und Dioxystearinsäure (F: 141—143°) (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 246).

Harte Krystallmasse. F: 4—5° (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 246). In jedem Verhältnis in Alkohol und Äther löslich (SAALMÜLLER, *A.* **64**, 114). α_D^{22} (flüssig) im 100 mm-Rohr: + 6,67°; $[\alpha]_D$: + 6,25 bis 7,5° in Aceton ($c = 4,8$ bis $c = 21$) (WALDEN, *B.* **27**, 3472). — Ricinolsäure geht schon bei Zimmertemperatur ohne Kondensationsmittel allmählich in ester- oder lactonartige Produkte über, aus welchen sie durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wiedergewonnen werden kann (H. MEYER, *Ar.* **235**, 186). Ricinolsäure fängt unter 15 mm Druck bei 250° zu sieden an (KRAFFT, *B.* **21**, 2732), geht unter 50 mm Druck größtenteils wenige Grade über 250° über (MANGOLD, *M.* **15**, 308), dabei eine ölige Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (Bd. II, S. 497, No. 5) liefernd (KRAFFT; MANGOLD). Bei der Destillation von trocknem ricinolsaurem Natrium wird als flüchtiges Produkt nur Önanthol gebildet (STÄDELER, *J. pr.* [1] **72**, 242; *J.* **1857**, 359). Bei der Destillation von rohem ricinolsaurem Natrium mit überschüssigem Ätzalkali erhält man im Destillat Methylhexylcarbinol (BOUIS, *A.* **80**, 304; **92**, 395; **97**, 34; MOSCHNIN, *A.* **87**, 111; SCHORLEMMER, *A.* **147**, 222; NEISON, *Soc.* **27**, 507, 837; FREUND, SCHÖNFELD, *B.* **24**, 3353) und Methylhexylketon (LIMPRICHT, *A.* **93**, 242; BOUIS, *A.* **97**, 34), während im Rückstande sebacinsaures Natrium bleibt (BOUIS, *A.* **80**, 304). Bei der Destillation des Bariumsalzes im luftverdünnten Raum entstehen Ricinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (S. **389**) und Methylhexylketon (KRAFFT, *B.* **21**, 2736). Ricinolsäure wird durch salpetrige Säure in die stereoisomere, feste Ricinelaidinsäure (S. **388**) umgewandelt (PLAYFAIR, *A.* **60**, 322). Liefert mit Phosphorpentoxyd polymere Ricinolsäure (GRÜN, WOLDENBERG, *Am. Soc.* **31**, 505). Ricinolsäure liefert bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat Azelainsäure (MAQUENNE, *Bl.* [3] **21**, 1061). Gibt bei gelinder Oxydation mit Permanganat 2 stereoisomere $\vartheta.\iota.\lambda$-Trioxy-stearinsäuren (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* **9**, 476; DIJEW, *J. pr.* [2] **39**, 341, 345). Addiert bei Behandlung mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff (ULRICH, *Z.* **1867**, 545). Gibt beim Erwärmen mit starker Jodwasserstoffsäure, Jod und Phosphor ein Gemisch von Dijodstearinsäuren, das bei der Reduktion in Stearinsäure übergeht (CHONOWSKY, *B.* **42**, 3342). Geht bei Einw. von Chlorsulfonsäure in ätherischer Lösung in das saure Sulfat der Ricinolsäure über (GRÜN, WOLDENBERG, *Am. Soc.* **31**, 497). Gibt bei Einw. von 3 Mol.-Gew. höchst konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10° und Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoholischer Kalilauge ein Gemisch von Dioxystearinsäuren, unter denen sich dl-$\vartheta.\lambda$-Dioxy-stearinsäure (F: 69,5°), d-$\vartheta.\lambda$-Dioxy-stearinsäure (F: 90°), sowie zwei weitere Dioxy-stearinsäuren (F: 108° und 126°) nachweisen lassen (GRÜN, *B.* **39**, 4401; **42**, 3760; vgl. auch CHONOWSKI, *B.* **42**, 3353). Ricinolsäure liefert mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid der Formel $C_{17}H_{32}Cl \cdot COCl$, das sich mit Wasser langsam zu $C_{17}H_{32}Cl \cdot CO_2H$ zersetzt (ULRICH, *Z.* **1867**, 545). Reagiert bei 1-tägigem Stehen mit Bromwasserstoff unter Bildung von 12-Brom-octadecen-(9)-säure-(1) (KASANSKI, *J. pr.* [2] **62**, 363), ebenso bei Einw. von Phosphorpentabromid (GRÜN, *B.* **39**, 4407). Bei längerem Stehen mit Bromwasserstoff bildet sich unreine Dibromstearinsäure, die bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung Stearinsäure liefert (KASANSKI, *J. pr.* [2] **62**, 366; **Ж. 32**, 149; *C.* **1900 II**, 37). Verbindet sich direkt mit (2 At.-Gew.) Brom zu $\vartheta.\iota$-Dibrom-λ-oxy-stearinsäure (ULRICH, *Z.* **1867**, 545). Über die Einw. von Essigsäureanhydrid auf Ricinolsäure: vgl. DIJEW, *J. pr.* [2] **39**, 339; KASANSKI, *J. pr.* [2] **62**, 367; GRÜN, *B.* **42**, 3759.

$AgC_{18}H_{33}O_3$ (SAALMÜLLER, *A.* **64**, 122). — $Mg(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol (S.). — $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Schuppen (aus Alkohol). F: 80° (S.). — $Sr(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Körner (aus Alkohol) (S.). — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol) (S.). — $Zn(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Körner (aus Alkohol) (S.). — $Pb(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Krystallinisch. F: 100°. Löslich in Äther (S.).

Acetat der Ricinolsäure (?) $C_{20}H_{36}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Ricinolsäure mit etwa der halben Menge Essigsäureanhydrid (DIJEW, *J. pr.* [2] **39**, 339; KASANSKI, *J. pr.* [2] **62**, 367; vgl. indessen GRÜN,

B. **42**, 3762). — Sirup. Löslich in Alkohol und Äther (D.). — Gibt mit Bromwasserstoff ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, welches durch Reduktion und nachfolgende Verseifung λ-Oxy-stearinsäure gibt (K., *J. pr.* [2] **62**, 367; Ж. **32**, 149; *C.* **1900** II, 37).

Saures Sulfat der Ricinolsäure, Ricinolschwefelsäure $C_{18}H_{34}O_6S = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Ricinolsäure in ätherischer Lösung bei —5° (Grün, Woldenberg, *Am. Soc.* **31**, 493; G., Wetterkamp, *C.* **1909** I, 67; vgl. auch Benedikt, Ulzer, *M.* **8**, 216). — Dicke, braune, schwach fluorescierende Flüssigkeit. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Wasser (G., Wo.). Die gesättigte wäßr. Lösung ist ca. 10%ig (G., Wo.). — Ist gegen wäßr. Alkalien beständig (G., Wo.). Zersetzt sich beim Stehen der wäßr. Lösung unter Abspaltung von Schwefelsäure (G., Wo.). Geht beim Erhitzen in wäßr. Lösung, insbesondere nach Zusatz geringer Mengen einer verdünnten Säure in das Ricinoleat der Ricinolsäure $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{32}O) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ über (G., We., *C.* **1909** I, 67; vgl. Wagner, *C.* **1908** II, 1247; *C.* **1909** I, 151). Gibt bei längerem Erhitzen mit verdünnter Säure Ricinolsäurelactid $C_{17}H_{32}<{O \cdot CO \atop CO \cdot O}>C_{17}H_{32}$ (?) (braune zähe Flüssigkeit) (G., We., *C.* **1909** I, 68). — Silbersalz. Käsiger Niederschlag (G., Wo.). — $BaC_{18}H_{32}O_6S$. Gelblichweiße amorphe Masse, unlöslich in Äther, Alkohol und Wasser (G., Wo.).

Ricinolsäuremethylester $C_{19}H_{36}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Ricinusöles mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (Haller, *C. r.* **144**, 462). — *Darst.* Man sättigt ein Gemisch gleicher Teile Ricinolsäure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung, verdünnt am nächsten Tage mit dem gleichen Volum Chloroform, wäscht mit Wasser, trocknet mit Pottasche und fraktioniert im Vakuum (Walden, *B.* **36**, 782). — Kp_{10}: 245°; D^{22}: 0,9236; n^{22}: 1,4588; $[\alpha]_D^{22}$: +5,05° (W.). Kp_{10}: 225—227°; D^{15}: 0,927; n_D^{15}: 1,4645 (H.). Mol.-Refr.: H. $[\alpha]_D$: +5°2' (H.). — Spaltet sich bei der Destillation unter normalem Druck in Önanthol und Undecylensäuremethylester (H.).

Acetat des Ricinolsäuremethylesters $C_{21}H_{38}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Ricinolsäuremethylester mit Acetylchlorid bei 60—80° (Walden, *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{13}: 260°. D^{22}: 0,9301. n_D^{22}: 1,4570. $[\alpha]_D^{22}$: +15,25°.

Propionat des Ricinolsäuremethylesters $C_{22}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Ricinolsäuremethylester und Propionylchlorid bei 60—80° (W., *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{13}: ca. 260°. D^{18}: 0,9226. n_D^{18}: 1,4535. $[\alpha]_D^{18}$: +16,88°.

Ricinolsäureäthylester $C_{20}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ricinolsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (Saalmüller, *A.* **64**, 123; Walden, *B.* **36**, 782). Durch Kochen des Ricinusöles mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (Haller, *C. r.* **144**, 464). — Flüssig. Kp_{13}: 258°; D^{22}: 0,9145; n_D^{22}: 1,4618; $[\alpha]_D^{22}$: +5,28° (W.). Kp_{10}: 227—230°; D^{15}: 0,918; n_D^{15}: 1,4630 (H.): Mol.-Refr.: H. $[\alpha]_D$: +4°48' (H.). — Spaltet sich bei der Destillation unter normalem Druck in Önanthol und Undecylensäureäthylester (H.).

Acetat des Ricinolsäureäthylesters $C_{22}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ricinolsäureäthylester und Acetylchlorid bei 60—80° (Walden, *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{13}: 255—260°. D^{22}: 0,9170. n_D^{22}: 1,4540. $[\alpha]_D^{22}$: +14,85°.

Propionat des Ricinolsäureäthylesters $C_{23}H_{42}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ricinolsäureäthylester und Propionylchlorid bei 60—80° (W., *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{13}: ca. 265°. D^{18}: 0,9151. n_D^{18}: 1,4517. $[\alpha]_D^{18}$: +16,06°.

Ricinolsäurepropylester $C_{21}H_{40}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Ricinolsäure, Propylalkohol und Chlorwasserstoff (Walden, *B.* **36**, 782). Durch Kochen des Ricinusöles mit chlorwasserstoffhaltigem Propylalkohol (Haller, *C. r.* **144**, 464). — Flüssig. Kp_{13}: 268°; D^{22}: 0,9079; n_D^{22}: 1,4573; $[\alpha]_D^{22}$: +4,15° (W.). Kp_{10}: 233—236°; D^{15}: 0,912; n_D^{15}: 1,4624 (H.). Mol.-Refr.: H. $[\alpha]_D$: +4°35' (H.).

Acetat des Ricinolsäurepropylesters $C_{23}H_{42}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Ricinolsäurepropylester und Acetylchlorid bei 60—80° (Walden, *B.* **36**, 782). — Kp_{13}: ca. 260°. D^{22}: 0,9117. n_D^{22}: 1,4513. $[\alpha]_D^{22}$: +14,40°.

Propionat des Ricinolsäurepropylesters $C_{24}H_{44}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{645}: 310—320°; D^{22}: 0,9128; n_D^{22}: 1,4498; $[\alpha]_D^{22}$: +13,61° (Walden, *B.* **36**, 782).

Ricinolsäureisopropylester $C_{21}H_{40}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Ricinolsäure, Isopropylalkohol und Chlorwasserstoff (Walden, *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{10}: 260°. D^{22}: 0,9083. n_D^{22}: 1,4583. $[\alpha]_D^{22}$: +4,04°.

Ricinolsäurebutylester $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Ricinolsäure, Butylalkohol und Chlorwasserstoff (WALDEN, *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{13}: 275°. D^{22}: 0,9058. n_D^{22}: 1,4566. $[\alpha]_D^{22}$: +3,73°.

Ricinolsäureisobutylester $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Ricinolsäure, Isobutylalkohol und Chlorwasserstoff (WALDEN, *B.* **36**, 782). Durch Kochen des Ricinusöles mit chlorwasserstoffhaltigem Isobutylalkohol (HALLER, *C. r.* **144**, 465). — Flüssig. Kp_9: 262°; D^{22}: 0,9028; n_D^{22}: 1,4538; $[\alpha]_D^{22}$: +4,01° (W.). Kp_{10}: 239—241°; D^{15}: 0,908; n_D^{15}: 1,4621 (H.). Mol.-Refr.: H. $[\alpha]_D$: +4°22′ (H.).

Acetat des Ricinolsäureisobutylesters $C_{24}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Ricinolsäureisobutylester und Acetylchlorid bei 60—80° (WALDEN, *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{13}: 255—260°. D^{22}: 0,9012. n_D^{22}: 1,4548. $[\alpha]_D^{22}$: +9,58°.

Propionat des Ricinolsäureisobutylesters $C_{25}H_{46}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{660}: 325—335°; D^{22}: 0,9027; n_D^{22}: 1,4525; $[\alpha]_D^{22}$: +9,25° (WALDEN, *B.* **36**, 782).

Ricinolsäure-heptylester $C_{25}H_{48}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus Ricinolsäure, n-Heptylalkohol und Chlorwasserstoff (WALDEN, *B.* **36**, 782). — Flüssig. Kp_{10}: 295°. D^{22}: 0,8983. n_D^{22}: 1,4566. $[\alpha]_D^{22}$: +3,32°.

Tri-ricinoleat des Glycerins, Glycerin-triricinolein, Triricinolein (künstliches Ricinusöl) $C_{57}H_{104}O_9 = CH_2(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O$. *Darst.* Ricinolsäure wird mit Glycerin unter Einleiten eines schwachen Kohlendioxyd-Stromes auf 280—300° erhitzt, bis nur noch wenig Wasserdampf entweicht; man wäscht überschüssiges Glycerin mit Wasser aus (H. MEYER, *Ar.* **235**, 189; vgl. JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 244). — Fast farbloses, neutrales Öl (M.). D: 0,959—0,984 (M.). $[\alpha]_D^{15}$: +5,16° (M.). Mischbar mit dem gleichen Vol. 96%igem Alkohol und Methylalkohol (M.). — Zeigt Neigung zur Polymerisation, wobei das spezifische Gewicht sich erhöht (M.). Wird mit salpetriger Säure nicht fest (M.). Wirkt abführend (M.).

Über natürliches Ricinusöl s. Syst. No. 4731.

Ricinoleat der Ricinolsäure („Ricinolsäurericinolester") $C_{36}H_{66}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinolschwefelsäure (S. 387) durch 15-stündiges Erhitzen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (GRÜN, WETTERKAMP, *C.* **1909** I, 67; **1909** II, 1422; vgl. WAGNER, *C.* **1908** II, 1247; **1909** I, 151). — Gelbbraunes zähflüssiges Öl. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Äther und Chloroform (G., WE.). — Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali quantitativ in Ricinolsäure verwandelt (G., WE.). — $AgC_{36}H_{65}O_5$. Weißes graustichiges Pulver. Löslich in Chloroform (G., WE.).

Ricinolsäureamid $C_{18}H_{35}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Ricinusöl (BOUIS, *A. ch.* [3] **44**, 97). — Warzen (aus Alkohol). F: 66°. Löslich in Alkohol und Äther.

b) ***Hochschmelzende Octadecen-(9)-ol-(12)-säure-(1), Ricinelaidinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Ricinolsäure mit salpetriger Säure (PLAYFAIR, *A.* **60**, 322). Durch Verseifen von Glycerin-diricinelaidin (BOUIS, *A. ch.* [3] **44**, 84). — *Darst.* Rohe Ricinolsäure, dargestellt aus 500 g Ricinusöl, wird mit 200 ccm 50%iger Salpetersäure auf 50—60° erwärmt; dann setzt man allmählich eine Lösung von 15 g Kaliumnitrit in 200 ccm Wasser zu, erwärmt 10 Minuten lang unter Umschütteln auf dem Wasserbade und kühlt darauf rasch in Eis ab. (MANGOLD, *M.* **15**, 308; vgl. ULRICH, *Z.* **1867**, 548; KRAFFT, *B.* **21**, 2735). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (WALDEN, *B.* **27**, 3472), 52—53° (KR.), 50° (U.; B.). Leicht löslich in Alkohol (U.), schwer in kaltem Petroläther (M.). $[\alpha]_D^{20}$: +6,67° (in absolutem Alkohol, c = 12) (W.). — Beginnt unter 15 mm Druck bei ca. 250° zu sieden (KR.); destilliert unter 15—30 mm Druck bei 240° bis 250° zum größten Teil über, dabei die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (F: 53—54°) (Bd. II, S. 497, No. 5) liefernd (M., *M.* **15**, 309). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Önanthsäure (K.). Wird von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu $\vartheta.\iota.\lambda$-Trioxy-stearinsäure (F: 114° bis 115°) oxydiert (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* **10**, 199; vgl. MANGOLD, *M.* **13**, 329). Gibt beim Erwärmen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Stearinsäure (MANGOLD, *M.* **15**, 312). Verbindet sich mit 2 At.-Gew. Brom zu $\vartheta.\iota$-Dibrom-λ-oxy-stearinsäure (ULRICH, *Z.* **1867**, 549). Gibt beim Erhitzen mit Ätznatron dieselben Produkte wie Ricinolsäure (KOLBE, KOCH, *A.* **119**, 174). — $AgC_{18}H_{33}O_3$. Pulver. In Alkohol und Äther unlöslich (PLAYFAIR, *A.* **60**, 323). — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Pulver. Unlöslich in Wasser (PL.).

Saures Sulfat der Ricinelaidinsäure, Ricinelaidinschwefelsäure $C_{18}H_{34}O_6S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinelaidinsäure und Chlorsulfonsäure in Äther bei −5° bis 0° (GRÜN, WETTERKAMP, *C.* **1909** II, 1422). — Gelbbraunes

Öl. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Verwandelt sich bei 10-stündigem Erhitzen in wäßr. Lösung in das Ricinelaidat der Ricinelaidinsäure $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

Ricinelaidinsäureäthylester $C_{20}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ricinelaidinsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (PLAYFAIR, *A.* **60**, 324). — F: 16°. In kaltem Alkohol mäßig, in heißem leicht löslich.

Di-ricinelaidat des Glycerins, Glycerin-diricinelaidin, Diricinelaidin $C_{39}H_{72}O_7 = HO\cdot C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33}O)_2$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure (in Gegenwart von Salpetersäure) auf Ricinusöl (PLAYFAIR, *A.* **60**, 322; BOUIS, *A. ch.* [3] **44**, 83; *J.* **1855**, 523). — Warzen (aus Alkohol). F: 43° (P.), 45° (Bo.). — Gibt bei der trocknen Destillation Önanthol (BERTAGNINI, *A.* **85**, 282; Bo.).

Ricinelaidinsäureamid $C_{18}H_{35}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Ricinelaidin und alkoholischem Ammoniak (ROWNEY, *J.* **1855**, 533). — F: 91—93°.

c) ***Derivate der Octadecen-(9)-ol-(12)-säuren-(1), deren sterische Zugehörigkeit fraglich ist.***

9- oder 10-Brom-octadecen-(9)-ol-(12)-säure-(1) $C_{18}H_{33}O_3Br$. *B.* Aus Ricinolsäuredibromid mit alkoholischer Kalilauge (ULRICH, *Z.* **1867**, 546). — Dickflüssiges Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Verflüchtigt sich zum Teil unverändert. — Zerfällt bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf ca. 80° in Ricinstearolsäure und Kaliumbromid. Addiert 2 At.-Gew. Brom.

9- oder 10-Brom-octadecen-(9?)-ol-(12)-säure-(1) $C_{18}H_{33}O_3Br$. *B.* Aus Ricinelaidinsäuredibromid mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte (ULRICH, *Z.* **1867**, 549). — Öl. — Addiert 2 At.-Gew. Brom. Gibt mit alkoholischer Kalilauge bei 150° eine in kurzen Nadeln krystallisierende, bei 71° schmelzende Säure.

9.10-Dibrom-octadecen-(9)-ol-(12)-säure-(1), Ricinstearolsäuredibromid $C_{18}H_{32}O_3Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CBr:CBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinstearolsäure $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C{:}C\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ und Brom (ULRICH, *Z.* **1867**, 549). — Dickflüssiges Öl. — Liefert mit alkoholischer Kalilauge bei 150° Ricinstearolsäure und ein öliges Produkt.

2. ***Ricinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = HO\cdot C_{17}H_{32}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von ricinolsaurem Barium im Vakuum (KRAFFT, *B.* **21**, 2736) auf 250—270° (WALDEN, *B.* **27**, 3472); man zerlegt den Destillationsrückstand durch Salzsäure und fraktioniert die freie Säure im Vakuum (K.; W.). — Blätter (aus Alkohol). F: 81—82° (W.); ca. 81° (K.). Kp_{15}: 250—252° (geringe Zers.) (K.). Inaktiv (W.). — Liefert mit Salpetersäure hauptsächlich Önanthsäure und eine bei 100—107° schmelzende Säure (K.). — $AgC_{18}H_{33}O_3$ (K.). — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$ (K.).

3. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = HO\cdot C_{17}H_{32}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ölsäuredibromid ($\vartheta.\iota$-Dibrom-stearinsäure) und feuchtem Silberoxyd, neben hochschmelzender $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure; man bindet die Säure an Baryt und zieht das Bariumsalz mit Äther aus (OVERBECK, *A.* **140**, 69; vgl. BURG, *J. pr.* [1] **93**, 227). — Öl. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in hochschmelzende $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure über (O.).

4. ***Oxy-carbonsäure aus Quittensamen*** $C_{18}H_{34}O_3 = HO\cdot C_{17}H_{32}\cdot CO_2H$. *V.* Im fetten Öl des Quittensamens an Glycerin gebunden, wahrscheinlich auch frei (HERRMANN, *Ar.* **237**, 364). — *Darst.* Man verseift das Öl mit Natronlauge, fällt aus der alkoholischen Lösung der Natronseife mit Calciumchlorid die Calciumsalze der Säuren aus und bringt das Calciumsalz der flüssigen Säure durch Äther in Lösung. Man zersetzt das Salz in der ätherischen Lösung mit Schwefelsäure, reinigt die Säure, indem man sie mit Alkohol und Chlorwasserstoff in ihren Ester überführt, und verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge. — Hellgelbes Öl. D: 0,8931. Oxydiert sich leicht an der Luft. — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Gelbliche durchschimmernde Masse (aus Äther). F: 79°.

Äthylester $C_{20}H_{38}O_3 = HO\cdot C_{17}H_{32}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. $Kp_{7,5}$: 223—226°; D: 0,8861 (HERRMANN, *Ar.* **237**, 364).

13. Oxy-carbonsäure $C_{22}H_{42}O_3 = HO\cdot C_{21}H_{40}\cdot CO_2H$. *B.* Aus $\mu.\nu$-Dibrom-behensäure (Erucasäuredibromid) und feuchtem Silberoxyd, neben der hochschmelzenden $\mu.\nu$-Dioxy-behensäure; man bindet die Säuren an Baryt und zieht das Bariumsalz durch Äther aus (HAUSSKNECHT, *A.* **143**, 51). — Öl. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in hochschmelzende $\mu.\nu$-Dioxy-behensäure über.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. **Butin-(2)-ol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-α-propin-α-carbonsäure, Oxymethyl-propiolsäure, γ-Oxy-tetrolsäure** $C_4H_4O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C:C \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt auf 1 Mol.-Gew. Propargylalkohol 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid bis zum Aufhören der Äthanentwicklung einwirken und leitet in das Reaktionsprodukt ($HO \cdot CH_2 \cdot C:C \cdot MgBr$) einen Kohlendioxydstrom (LESPIEAU, VIGNIER, *C. r.* **146**, 295). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116° (L., V., *C. r.* **146**, 296). Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aceton, Eisessig, ziemlich in Äther, fast unlöslich in kaltem Benzol, Chloroform und Ligroin (L., V., *C. r.* **146**, 296). — Addiert bei —10° unter Lichtabschluß in Äther 2 At.-Gew. Brom unter Bildung von 2.3-Dibrom-buten-(2)-ol-(4)-säure-(1) (S. 376) und einer geringen Menge Dibrom-butenolid $\begin{matrix} BrC \cdot CH_2 \\ \ddot{BrC} \cdot CO \end{matrix} > O$ (Syst. No. 2460) (L., V., *C. r.* **146**, 296). Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoff ein Gemisch von 2-Brom-buten-(2)-ol-(4)-säure-(1) und von 2-Brom-buten-(2)-olid-(4.1), in welchem das Mengenverhältnis der beiden Körper mit den Versuchsbedingungen wechselt (L., V., *C. r.* **148**, 421). Bildet bei der Einw. einer wäßr. Jodjodkaliumlösung 2.3-Dijod-buten-(2)-ol-(4)-säure-(1) (L., V., *C. r.* **148**, 422).

2. **3-Methyl-hexadien-(2.4)-ol-(5)-säure-(1), Oxymesitencarbonsäure** $C_7H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C(OH):CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 282.

3. **4-Methylsäure-heptadien-(1.6)-ol-(4), α-Oxy-diallylessigsäure, „Diallyloxalsäure"** $C_8H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Man erhält den Äthylester beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Zink und Allyljodid. Man erhitzt das Gemenge einige Zeit am Rückflußkühler, gießt dann Wasser hinzu, säuert das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert. Man verseift den Ester durch Kochen mit Barytwasser (M. SAIZEW, *A.* **185**, 183; SCHATZKI, Ж. **17**, 61; *J. pr.* [2] **34**, 485; vgl. PATERNÒ, SPICA, *G.* **6**, 38; *B.* **9**, 344). — Nadeln oder Tafeln. F: 48,5° (SAI.), 47° (SCH.). Nicht unzersetzt destillierbar (SAI.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Wasser (SAI.). Brechungsvermögen in Benzollösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 343. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Ameisensäure, Oxalsäure, 4-Methylsäure-heptanpentol-(1.2.4.6.7) (?) (S. 551) und 3-Methylsäure-hexantriol-(3.5.6)-säure-(1) (S. 555) (FOKIN, Ж. **22**, 527; *J. pr.* [2] **48**, 522). Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure 4-Methylsäure-heptanpentol-(1.2.4.6.7 oder 2.3.4.5.6) (S. 552) (BULITSCH, Ж. **19**, 75; *J. pr.* [2] **39**, 65; vgl. FOKIN, *J. pr.* [2] **48**, 532). Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure Joddiallylessigsäure (SCH., Ж. **17**, 78; *J. pr.* [2] **34**, 498). Vereinigt sich mit Brom zu der Säure $(CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO_2H$ (S. 351) (SAI., *A.* **185**, 189). Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte wäßr. Lösung die Säure $(C_3H_6Cl)_2C(OH) \cdot CO_2H$ (S. 351) (SCH., Ж. **17**, 73; *J. pr.* [2] **34**, 495). Liefert bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser 4-Methylsäure-heptantriol-(2.4.6) (S. 413) (BULITSCH, *J. pr.* [2] **39**, 91). — $LiC_8H_{11}O_3 + H_2O$. Blättchen. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 23° 61,35 Tle. wasserfreies Salz. 100 Tle. der Lösung in Alkohol (von 90% Tralles) enthalten bei 17,5° 8,51 Tle. wasserfreies Salz (SCH.). — $NaC_8H_{11}O_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (SCH.). — $Cu(C_8H_{11}O_3)_2$. Schmutziggrüne mikroskopische Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 21° 1,59 Tle. und bei 23,5° 2,21 Tle. wasserfreies Salz. 100 Tle. der Lösung in Alkohol (von 90% Tralles) enthalten bei 22° 12,05 Tle. wasserfreies Salz (SCH.). — $Mg(C_8H_{11}O_3)_2$. Krusten. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 23,3 Tle. und bei 22° 24,08 Tle. Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol (SCH.). — $Ca(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Krusten. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 22,5° 5,64 Tle. wasserfreies Salz. 100 Tle. der Lösung in Alkohol (von 90% Tralles) enthalten bei 19° 14,9 Tle. wasserfreies Salz (SCH.). — $Ba(C_8H_{11}O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln (SAI.; SCH.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 17° 7,51 Tle. wasserfreies Salz. 100 Tle. der Lösung in Alkohol (von 90% Tralles) enthalten bei 19° 16,78 Tle. Salz (SCH.). — $Zn(C_8H_{11}O_3)_2$. Flocken. 100 Tle. der Lösung in Alkohol (90% Tralles) enthalten bei 20° 0,43 Tle. Salz (SCH.). — $Zn(C_8H_{11}O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Krusten (SCH.); mikroskopische Nadeln (SAI.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 22° 0,28 Tle. wasserfreies Salz. Auch in Alkohol sehr schwer löslich (SCH.). — $Cd(C_8H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 22° 16,73 Tle., bei 22,5° 17,16 Tle. wasserfreies Salz. 100 Tle. der Lösung in Alkohol (von 90% Tralles) enthalten bei 21° 21,12 Tle. wasserfreies Salz (SCH.). — $Pb(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline (v. ROSEN, *A.* **185**, 188) Krystalle. Schmilzt bei 93—94° (SCH.). 100 Tle. der wäßr. Lösung

enthalten bei 21° 3,56 Tle. und bei 23° 3,67 Tle. wasserfreies Salz (Sch.). 100 Tle. der Lösung in Alkohol (von 90%, Tralles) enthalten bei 22° 10,54 Tle. wasserfreies Salz (Sch.).

α-Methoxy-diallylessigsäure $C_9H_{14}O_3$ = CH_2:CH·CH_2·C(O·CH_3)(CO_2H)·CH_2·CH:CH_2. *B.* Der Äthylester entsteht aus α-Oxy-diallylessigsäureester, Natrium und Methyljodid in Ätherlösung; man verseift ihn (Schatzki, Ж. 17, 84; *B.* 18 Ref., 220). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (Baratajew, *J. pr.* [2] 35, 4). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Methoxytricarballylsäure (Sch.).

Cu($C_9H_{13}O_3$)$_2$ + H_2O. Blaugrüne mikroskopische Prismen (B.). — Ag$C_9H_{13}O_3$. Fäden. Ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — Ca($C_9H_{13}O_3$)$_2$. Krystalle (B.). — Ba($C_9H_{13}O_3$)$_2$ + 2H_2O. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Verliert im Exsiccator ein Mol. Wasser (B.). — Zn($C_9H_{13}O_3$)$_2$. Mikroskopische Nadeln (B.). — Pb($C_9H_{13}O_3$)$_2$ + 6½H_2O. Anscheinend trikline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (B.).

α-Oxy-diallylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_3$=CH_2:CH·CH_2·C(OH)(CO_2·C_2H_5)·CH_2·CH:CH_2. *B.* Siehe α-Oxy-diallylessigsäure. — Flüssig. Kp: 213,6° (korr.); D_0^0: 0,9873; D_0^{18}: 0,9718 (M. Saizew, *A.* 185, 185). Einw. von Phosphorpentachlorid: S., *A.* 185, 190.

α-Methoxy-diallylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_3$ = CH_2:CH·CH_2·C(O·CH_3)(CO_2·C_2H_5)·CH_2·CH:CH_2. *B.* Siehe α-Methoxy-diallylessigsäure. — Flüssig. Kp: 217—219° (Schatzki, Ж. 17, 85; *B.* 18 Ref., 221); $Kp_{751,1}$: 214—216° (Baratajew, *J. pr.* [2] 35, 1). D_{20}^{20}: 0,96228; D_4^{20}: 0,96066 (B.). n_α^{20}: 1,44615; n_β^{20}: 1,45559; n_γ^{20}: 1,46132 (B.).

4. **4-Propylsäure-heptadien-(1.6)-ol-(4), γ-Oxy-γ.γ-diallyl-buttersäure** $C_{10}H_{16}O_3$ = (CH_2:CH·CH_2)$_2$C(OH)·CH_2·CH_2·CO_2H. *B.* Der Äthylester entsteht aus Bernsteinsäurediäthylester, Allyljodid und Zink, neben γ.γ-Diallyl-butyrolacton (Syst. No. 2461) (Kasanski, Ж. 35, 1181; *C.* 1904 I, 1330; *J. pr.* [2] 71, 249). Die Salze der γ-Oxy-γ.γ-diallyl-buttersäure entstehen bei Einw. von Alkalien und Erdalkalien auf γ.γ-Diallyl-butyrolacton (K., *J. pr.* [2] 71, 249). — Ca($C_{10}H_{15}O_3$)$_2$. Amorph. — Ba($C_{10}H_{15}O_3$)$_2$. Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3$ = (CH_2:CH·CH_2)$_2$C(OH)·CH_2·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Siehe die Säure. — Kp: 244—250° (Kasanski, Ж. 35, 1181; *C.* 1904 I, 1330; *J. pr.* [2] 71, 250).

5. **4-Äthyl-5-propen-(5²)-yl-3-methylsäure-octen-(7)-ol-(5), γ-Oxy-α.β-diäthyl-γ.γ-diallyl-buttersäure** $C_{14}H_{24}O_3$ = (CH_2:CH·CH_2)$_2$C(OH)·CH(C_2H_5)·CH(C_2H_5)·CO_2H.

Äthylester $C_{16}H_{28}O_3$ = (CH_2:CH·CH_2)$_2$C(OH)·CH(C_2H_5)·CH(C_2H_5)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-äthylester und Allyljodid in Äther durch Zink, neben Diallyl-[α-allylo-propyl]-carbinol (Bd. I, S. 463) (Reformatski, *B.* 41, 4096, 4098; Ж. 40, 1216). — Flüssig. Kp_{14}: 161—162°.

6. **Octadecin-(9)-ol-(12)-säure-(1), Ricinstearolsäure** $C_{18}H_{32}O_3$ = CH_3·[CH_2]$_5$·CH(OH)·CH_2·C:C·[CH_2]$_7$·CO_2H. Zur Konstitution vgl. Goldsobel, *B.* 27, 3121. — *B.* Aus 9.10-Dibrom-octadecanol-(12)-säure-(1) (Ricinolsäuredibromid) durch 20-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge (Ulrich, *Z.* 1867, 547; Grün, Woldenberg, *Am. Soc.* 31, 501). Bei der Einw. siedender alkoholischer Kalilauge auf die aus Ricinolsäuredibromid erhältliche 9- oder 10-Brom-octadecen-(9)-ol-(12)-säure-(1) (S. 389) (Ulrich, *Z.* 1867, 547). Bei 8-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. bromiertem Ricinusöl mit einer alkoholischen Lösung von 9 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd (Mangold, *M.* 15, 314). — Nadeln (aus Äther + Ligroin) (Gr., Wo.); Krystalle (aus Petroläther) (M.); Nadeln oder Warzen (aus Alkohol). F: 53° (Go.), 52° (Gr., Wo.), 51° (U.). Läßt sich fast unzersetzt verflüchtigen (U.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (U.). $[\alpha]_D$: +13,67° (in Aceton, c = 6,4) (Walden, *B.* 27, 3475). — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im allgemeinen dieselben Produkte (z. B. Azelainsäure) wie Ricinolsäure (U.). Vereinigt sich mit 2 At.-Gew. Brom zu 9.10-Dibrom-octadecen-(9)-ol-(12)-säure-(1) (U.) und mit 4 At.-Gew. Brom zu 9.9.10.10-Tetrabrom-octadecanol-(12)-säure-(1) (U.). Geht beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 100° in Octadecanol-(12)-on-(9)-säure-(1) CH_3·[CH_2]$_5$·CH(OH)·CH_2·CH_2·CO·[CH_2]$_7$·CO_2H über (U.; vgl. M.), desgleichen bei Einw. konz. Schwefelsäure (M.; Go., *B.* 27, 3123). Gibt bei Einw. von Chlorsulfonsäure ein saures Sulfat (S. 392) (Gr., Wo., *Am. Soc.* 31, 501).

Ag$C_{18}H_{31}O_3$. Körniger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Äther (U.). — Ba($C_{18}H_{31}O_3$)$_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 135°. Unlöslich in Äther (U.).

Saures Sulfat der Ricinstearolsäure (Ricinstearolschwefelsäure) $C_{18}H_{32}O_6S = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot C:C\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Ricinstearolsäure in ätherischer Lösung bei —5° (GRÜN, WOLDENBERG, *Am. Soc.* **31**, 501). — Gelblichbraunes Öl. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung von Krystallen, ist aber im geschlossenen Rohr beständig. — $BaC_{18}H_{30}O_6S$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

d) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_3$.

2.6-Dimethyl-decatrien-(2.6.8)-ol-(9)-säure-(10), α-Oxy-citrylidenessigsäure $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$.

α-Methoxy-citrylidenessigsäure-methylester $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Citral, Chloressigsäuremethylester und Natriummethylat (MASCHMEYER, D. R. P. 178298; *C.* **1907** I, 196). — Öl. Kp_{20}: 170—200°. — Bei der Einw. von Säuren entsteht nach Veilchen riechender α-Methoxy-cyclocitrylidenessigsäure-methylester.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_3H_6O_4$.

1. ***Propandiol-(2.3)-säuren-(1), α.β-Dioxy-äthan-α-carbonsäuren, α.β-Dioxy-propionsäuren, Glycerinsäuren*** $C_3H_6O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***In wäßr. Lösung rechtsdrehende Glycerinsäure, d-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Frage der konfigurativen Bezeichnung vgl. WALDEN, *B.* **32**, 2861. — *B.* Bei der Gärung einer Lösung von dl-glycerinsaurem Calcium durch den Bacillus aethaceticus erhält man neben Gasen Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und das Calciumsalz der d-Glycerinsäure (FRANKLAND, FREW, *Soc.* **59**, 97; FRANKLAND, APPLEYARD, *Soc.* **63**, 296). Durch Einw. von Penicillium glaucum (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 2720; MC KENZIE, HARDEN, *Soc.* **83**, 431), Aspergillus niger oder Aspergillus griseus (MC K., H.) auf dl-Glycerinsäure. Durch Zerlegung von dl-Glycerinsäure mit Brucin (NEUBERG, SILBERMANN, *B.* **37**, 340; FRANKLAND, DONE, *Soc.* **87**, 622). Aus linksdrehendem Isoserin und salpetriger Säure (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1070). — In wäßr. Lösung rechtsdrehend (FR., FR.). — Die Salze sind linksdrehend und viel löslicher in Wasser, als jene der dl-Glycerinsäure (FR., A.). — $LiC_3H_5O_4 = LiA$. $[\alpha]_D^{1?}$: —20,66° (in 10%iger wäßr. Lösung) (FR., A.). — NaA. $[\alpha]_D^{18}$: —16,13° (in 10%iger wäßr. Lösung) (FR., A.). — NaA + $^1/_2H_2O$ (FR., A.). — AgA + $1^1/_2H_2O$ (FR., A.). — $MgA_2 + H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 43,05 Tle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D^{19}$: —18,65° (FR., A.). — $CaA_2 + 2H_2O$. Monoklin sphenoidische (TUTTON, *Soc.* **59**, 234; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 221) Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 9,32 Tle. wasserfreies Salz (FR., A.). Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D^{17}$: —11,66° (FR., A.); $[\alpha]_D^{17}$: —11,61° (in Wasser, c = 10,0072) (FR., DONE, *Soc.* **87**, 620). $[\alpha]_D^{20}$: —14,6° (0,1085 g wasserhaltiges Salz in Wasser gelöst zu 2,5219 g) (E. FI., J.). — $SrA_2 + H_2O$. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D^{19}$: —11,59° (FR., A.). — $SrA_2 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D^{15}$: —10,08°. Verliert beim Trocknen im Vakuum 2 Mol. Wasser (FR., A.). — $BaA_2 + 2H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 50,15 Tle. wasserfreies Salz (FR., A.). Die 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes zeigt $[\alpha]_D^{19}$: —9,07° (FR., A.). $[\alpha]_D^{20}$: —9,772° (c = 10) (FR., DONE, *Soc.* **87**, 620). — $ZnA_2 + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 39,03 Tle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D^{15}$: —22,18° (FR., A.). — $CdA_2 + 1^1/_2H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 85 Tle. wasserfreies Salz. Für eine 10%ige Lösung des wasserhaltigen Salzes ist $[\alpha]_D^{19}$: —14,11° (FR., D.).

Methylester der d-Glycerinsäure $C_4H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *Darst.* Man erhitzt die Säure mit reinem Methylalkohol 4 Stunden lang auf 180° (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 513). — Flüssig. Kp_{14}: 119—120°. D_{15}^{15}: 1,2798. $[\alpha]_D^{15}$: —4,80°.

Dimethyläther-d-glycerinsäure-methylester $C_6H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Glycerinsäure mit 6 Mol.-Gew. Methyljodid und 3 Mol.-Gew. Silberoxyd in Äther (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 870). — Kp_{15}: 77° bis 78°. D_4^{20}: 1,0634. $[\alpha]_D^{20}$: −69,70°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-methylester $C_8H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Glycerinsäure und Acetylchlorid (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 1421). — Flüssig. D_{15}^{15}: 1,1998. $[\alpha]_D^{15}$: −12,04°.

Bis-[chloracetyl]-d-glycerinsäure-methylester $C_8H_{10}O_6Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Glycerinsäure und Chloracetylchlorid bei 2-tägigem Erhitzen auf 110° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 191). — Krystalle. F: 43—44°. Kp_{15}: 197°. D_4^{15}: 1,4263; D_4^{17}: 1,4240; D_4^{100}: 1,3251. $[\alpha]_D^{15}$: −12,91°; $[\alpha]_D^{100}$: −17,99°.

Bis-[dichloracetyl]-d-glycerinsäure-methylester $C_8H_8O_6Cl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Glycerinsäure und Dichloracetylchlorid bei 3-tägigem Erhitzen auf 110° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 188). — Kp_{20}: 207°. D_4^{15}: 1,5290; D_4^{20}: 1,5228; D_4^{100}: 1,4235. $[\alpha]_D^{15}$: −13,96°; $[\alpha]_D^{100}$: −17,18°.

Bis-[trichloracetyl]-d-glycerinsäure-methylester $C_8H_6O_6Cl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Glycerinsäure und Trichloracetylchlorid durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 184). — Kp_{15}: 199—200°. $D_4^{11,7}$: 1,6122; D_4^{100}: 1,4942. $[\alpha]_D^{11,5}$: —14,13°; $[\alpha]_D^{96,3}$: —15,29°.

Dipropionyl-d-glycerinsäure-methylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der d-Glycerinsäure und Propionylchlorid (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **69**, 116). — Flüssig. D_4^{15}: 1,1349. $[\alpha]_D^{15}$: −10,97°.

Äthylester der d-Glycerinsäure $C_5H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim 3—4stündigen Erhitzen einer absolut-alkoholischen Lösung von d-Glycerinsäure auf 180—190° (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 511). D_{15}^{15}: 1,1921. $[\alpha]_D^{15}$: —9,18°.

Dimethyläther-d-glycerinsäure-äthylester $C_7H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Glycerinsäure mit Methyljodid und Silberoxyd (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 871). — Kp_{17}: 92°. D_4^{20}: 1,0309. $[\alpha]_D^{20}$: −69,95°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-äthylester $C_9H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Glycerinsäure und Acetylchlorid (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 1422). — $Kp_{763,4}$: 247—249° (F., MC G., *Soc.* **63**, 1430). D_{15}^{15}: 1,1574; $[\alpha]_D^{15}$: −16,31° (F., MC G., *Soc.* **63**, 1423). Kryoskopisches Verhalten und Drehungsvermögen in Benzol und in Eisessig: F., PICKARD, *Soc.* **69**, 134, 135, 136.

Bis-[chloracetyl]-d-glycerinsäure-äthylester $C_9H_{12}O_6Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Glycerinsäure und Chloracetylchlorid durch 2-tägiges Erhitzen auf 110° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 190). — Kp_{15}: 198°. D_4^{16}: 1,3681; D_4^{100}: 1,2704. $[\alpha]_D^{15}$: −16,80°; $[\alpha]_D^{100}$: −22,08°.

Bis-[dichloracetyl]-d-glycerinsäure-äthylester $C_9H_{10}O_6Cl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Glycerinsäure und Dichloracetylchlorid durch 2-tägiges Erhitzen auf 106° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 187). — Kp_{15}: 203°. $D_4^{16,8}$: 1,4667; D_4^{100}: 1,3657. $[\alpha]_D^{16,8}$: −18,32°; $[\alpha]_D^{99}$: −21,05°.

Bis-[trichloracetyl]-d-glycerinsäure-äthylester $C_9H_8O_6Cl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der d-Glycerinsäure und Trichloracetylchlorid durch 2-stündiges Erhitzen auf 100° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 183). — Kp_{15}: 202°. D_4^{12}: 1,5502; D_4^{100}: 1,4413. $[\alpha]_D^{13,5}$: —18,66°; $[\alpha]_D^{98}$: —18,39°.

Propylester der d-Glycerinsäure $C_6H_{12}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 7-stündiges Erhitzen von d-Glycerinsäure mit Propylalkohol auf 180—185° (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 514). — D_{15}^{15}: 1,1448. $[\alpha]_D^{15}$: −12,94°.

Dimethyläther-d-glycerinsäure-propylester $C_8H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Propylester der d-Glycerinsäure mit Methyljodid und Silberoxyd (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 871). — Kp_{15}: 93—95°. D_4^{20}: 1,0090. $[\alpha]_D^{20}$: −69,01°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-propylester $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Propylester der d-Glycerinsäure und Acetylchlorid (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 1423). — $Kp_{763,4}$: 258°. D_{15}^{15}: 1,1263. $[\alpha]_D^{14,5}$: −19,47°.

Isopropylester der d-Glycerinsäure $C_6H_{12}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf d-Glycerinsäure und Isopropylalkohol (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 515). — Kp_{13}: 114—116°. D_{15}^{15}: 1,1303. $[\alpha]_D^{15}$: −11,82°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-isopropylester $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isopropylester der d-Glycerinsäure und Acetylchlorid (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 1424). — $Kp_{763,4}$: 246—248°. D_{15}^{15}: 1,1193. $[\alpha]_D^{15}$: −17,97°.

Butylester der d-Glycerinsäure $C_7H_{14}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Glycerinsäure und Butylalkohol durch $7^1/_2$—8-stündiges Erhitzen auf 160° bis 180° oder durch 2-tägiges Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 516, 1411). — Kp_{16}: 138,5°; D_{15}^{15}: 1,1084; $[\alpha]_D^{17}$: —13,19° (FR., MC G., *Soc.* **63**, 1411).

Dimethyläther-d-glycerinsäure-butylester $C_9H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Butylester der d-Glycerinsäure mit Methyljodid und Silberoxyd (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 872). — Kp_{15}: 109—114°. D_4^{20}: 0,9921. $[\alpha]_D^{20}$: —64,88°.

sek.-Butylester der d-Glycerinsäure $C_7H_{14}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Glycerinsäure, sek.-Butylalkohol und Chlorwasserstoff bei 2-tägigem Erhitzen (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 519). — $Kp_{13,5}$: 123—126°. D_{15}^{15}: 1,1052. $[\alpha]_D$: —11° (bei 13,5 bis 19°).

Isobutylester der d-Glycerinsäure $C_7H_{14}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Glycerinsäure und Isobutylalkohol beim Erhitzen auf 170° oder beim $2^1/_2$-tägigen Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 518, 1425). — D_{15}^{15}: 1,1051. $[\alpha]_D^{19}$: —14,23°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-isobutylester $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Isobutylester der d-Glycerinsäure und Acetylchlorid (FR., MC G., *Soc.* **63**, 1426). — $Kp_{763,4}$: 262—264°. D_{15}^{15}: 1,0990. $[\alpha]_D^{15}$: —20,48°.

Ester aus rechtsdrehender Glycerinsäure und linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385), **d-Glycerinsäure-d-amylester** $C_8H_{16}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von d-Glycerinsäure mit linksdrehendem Amylalkohol ($[\alpha]_D^{11}$: —4,62°) auf 150° (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 253, 261). — Kp_6: 144—148°. D_4^{12}: 1,0789; D_4^{45}: 1,0512. $[\alpha]_D^{12,5}$: —11,54°; $[\alpha]_D^{45}$: —11,78°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-d-amylester $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Glycerinsäure-d-amylester (s. den vorigen Artikel) und 4 Mol.-Gew. Acetylchlorid bei 50° (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 262). — Kp_6: 152—157°. $D_4^{11,4}$: 1,0855; D_4^{100}: 0,9985. $[\alpha]_D^{11,4}$: —17,27°; $[\alpha]_D^{99,5}$: —21,27°.

Ester aus rechtsdrehender Glycerinsäure und inaktivem Methyläthylcarbincarbinol, d-Glycerinsäure-dl-amylester $C_8H_{16}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog wie bei d-Glycerinsäure-d-amylester (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 264). — $D_4^{14,8}$: 1,0783; D_4^{48}: 1,0496. $[\alpha]_D^{14,8}$: —14,16°; $[\alpha]_D^{48}$: —14,46°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-dl-amylester $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Glycerinsäure-dl-amylester (s. den vorigen Artikel) und 4 Mol.-Gew. Acetylchlorid (FRANKLAND, PRICE, *Soc.* **71**, 265). — Kp_4: 156—159°. $D_4^{15,2}$: 1,0813; D_4^{100}: 0,9977. $[\alpha]_D^{15,2}$: —19,46; $[\alpha]_D^{99,7}$: —23,27°.

Heptylester der d-Glycerinsäure $C_{10}H_{20}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Glycerinsäure und Heptylalkohol durch 6-stündiges Erhitzen auf 150—160° (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 1412). — Kp_{14}: 173—175°. D_{15}^{15}: 1,0390. $[\alpha]_D^{18}$: —11,30°.

Dimethyläther-d-glycerinsäure-heptylester $C_{12}H_{24}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Heptylester der d-Glycerinsäure mit Methyljodid und Silberoxyd (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 872). — Kp_{15}: 142—146°. D_4^{20}: 0,9571. $[\alpha]_D^{20}$: —54,84°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-heptylester $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Glycerinsäure-heptylester und Acetylchlorid bei 50° (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **65**, 751). — Flüssig. Kp_{10}: 174°. D_{15}^{15}: 1,0537. $[\alpha]_D^{15}$: —16,63°.

Octylester der d-Glycerinsäure $C_{11}H_{22}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Glycerinsäure und Octylalkohol durch 10-stündiges Erhitzen auf 145—155° (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **63**, 1413). — Erstarrt in der Kälte zu blättrigen Krystallen. F: 22,5°. Kp_{13}: 181—183°. D_{15}^{15}: 1,0263. $[\alpha]_D^{19}$: —10,22°.

Dimethyläther-d-glycerinsäure-octylester $C_{13}H_{26}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Octylester der d-Glycerinsäure mit Methyljodid und Silberoxyd (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 873). — Kp_{15}: 157—158°. D_4^{20}: 0,9527. $[\alpha]_D^{20}$: —50,46°.

Diacetyl-d-glycerinsäure-octylester $C_{15}H_{26}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Octylester der d-Glycerinsäure und Acetylchlorid (FRANKLAND, MC GREGOR, *Soc.* **65**, 753). — Flüssig. $Kp_{11,5}$: 185—186°. D_{15}^{15}: 1,0408. $[\alpha]_D^{15}$: —15,87°.

Propandiol-(2.3)-amid-(1), Amid der d-Glycerinsäure $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in den Äthylester der d-Glycerinsäure unter starker Kühlung (FRANKLAND, WHARTON, ASTON, *Soc.* **79**, 269). — Platten

oder Prismen. F: 99,5—100°. D_4^{100}: 1,3347; D_4^{136}: 1,3048; D_4^{183}: 1,2666. $[\alpha]_D^{100}$: —39,98°; $[\alpha]_D^{136}$: —38,11°. Für die Lösung in Methylalkohol ist $[\alpha]_D^{20}$: —63,09° (p = 2,439).

Dimethyläther-d-glycerinsäure-amid $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Eine Lösung von Dimethyläther-d-glycerinsäure-äthylester in Methylalkohol wird bei 0° mit Ammoniak gesättigt und 6 Stunden auf 120° erhitzt (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 873). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 77—77,5°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: —54,55° (in Methylalkohol, p = 3,1283), —71,60° (in Pyridin, p = 1,6956).

b) ***In wäßr. Lösung linksdrehende Glycerinsäure, l-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kalkmilch auf Glykuronsäure, neben Saccharonsäure (Syst. No. 258) (NEUBERG, SILBERMANN, *B.* **37**, 339; N., NEIMANN, *H.* **44**, 103). Durch Reduktion der sog. „Oxybrenztraubensäure" (Syst. No. 318) in Wasser mit 3°/₀igem Natriumamalgam (NEUBERG, SILBERMANN, *H.* **44**, 145; vgl. NEUBERG, *Bio. Z.* **5**, 451 Anm. 2). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die wäßr. Lösung von d-Serin (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1068). — $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: +12,94° (0,3905 g in Wasser gelöst zu 4,0977 g); +14,5° (0,1202 g in Wasser gelöst zu 2,5828 g) (E. F., J.). — $Ba(C_3H_5O_4)_2$. $[\alpha]_D$: +9,9° (0,3031 g in 10 ccm Wasser) (N., S., *B.* **37**, 341; *H.* **44**, 146).

c) ***Inaktive Glycerinsäure, dl-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben etwas Bromoform und Kohlendioxyd beim Erhitzen von 1 Vol. Glycerin und 20 Vol. Wasser mit 4 At.-Gew. Brom auf 100° (BARTH, *A.* **124**, 341). Man erwärmt Glycerin mit Barythydrat (BÖRNSTEIN, *B.* **18**, 3357) oder besser Natronlauge (NEF, *A.* **335**, 317) und trägt allmählich Quecksilberoxyd ein. dl-Glycerinsäure entsteht, unter gewissen Bedingungen in reichlicher Menge (s. Darstellung), bei der Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure (DEBUS, *A.* **106**, 80; SOKOLOW, *A.* **106**, 96; *J. pr.* [1] **75**, 303; BEILSTEIN, *A.* **120**, 228; PRZIBYTEK, *B.* **14**, 2072), in geringeren Mengen bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung (RENARD, *C. r.* **81**, 188; *A. ch.* [5] **17**, 303, 310), bei der Oxydation durch Chlorwasser (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **155**, 131), durch Chromsäure (EBERLE, D. R. P. 119042; *C.* **1901** I, 865). Durch 24-stündige Einw. von 7,5 g Brom auf eine Lösung von 3 g racem. Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3102). Beim Erwärmen von α.β-Dibrom-propionsäure in wäßr. Lösung mit überschüssigem Silberoxyd (BECKURTS, OTTO, *B.* **18**, 238); quantitativer Verlauf dieser Reaktion: LOSSEN, KOWSKI, *A.* **342**, 136. Aus β-chlor-α-oxy-propionsaurem Calcium in wäßr. Lösung und Silberoxyd (FRANK, *A.* **206**, 349), ferner aus dem Gemisch von α-Chlor-hydracrylsäure $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ und β-Chlor-milchsäure $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, das nach MELIKOW (*B.* **13**, 2154) aus Acrylsäure und unterchloriger Säure entsteht, beim Kochen der Lösung der Silbersalze (ME., *B.* **13**, 273). Beim Erwärmen von Glycidsäure $O{<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH{-}CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 2572) mit Wasser (MELIKOW, *B.* **13**, 273, 957). Aus dl-Serin und salpetriger Säure in der Kälte (CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 97). Aus dl-Isoserin und salpetriger Säure bei 40—50° (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1069). Beim Behandeln von α.β-Diamino-propionsäure mit salpetriger Säure (KLEBS, *H.* **19**, 330). Aus Isoserinsäure $HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ durch Abspaltung von Kohlendioxyd (ABERSON, *Ph. Ch.* **31**, 20). dl-Glycerinsäure entsteht (neben anderen Säuren) bei der Einw. FEHLINGscher Lösung auf d-Galaktose (ANDERSON, *Am.* **42**, 402, 426, 431) sowie aus l-Arabinose, d-Glykose, d-Mannose und d-Fructose bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (NEF, *A.* **357**, 233).

Darst. Man mischt (in einem Rohr oder einem Zylinder) 50 g Glycerin mit 50 g Wasser und läßt durch ein Trichterrohr 50 g rauchende Salpetersäure darunter fließen. Das Gemenge bleibt in einem kühlen Raume 3—4 Tage stehen und wird dann im Wasserbade bis auf 90 g verdunstet. Den erhaltenen Sirup überläßt man einige Zeit sich selbst, wobei noch langsam Gasentwicklung stattfindet. Dann gibt man 600 ccm Wasser und 133 g Bleiweiß hinzu, läßt einen Tag stehen und erhitzt hierauf 2 Stunden im Wasserbade. Man dekantiert und läßt auskrystallisieren; die vom auskrystallisierten Bleisalz abfiltrierte Mutterlauge benutzt man noch zweimal zum Ausziehen des Rückstandes; das gewonnene Bleisalz wird in viel heißem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zerlegt (MULDER, *B.* **9**, 1902; vgl. DEBUS, *A.* **106**, 80; BEILSTEIN, *A.* **120**, 229; MOLDENHAUER, *A.* **131**, 324; BÖTTINGER, *B.* **10**, 267; ROSENTHAL, *A.* **233**, 16; V. MEYER, *B.* **19**, 3294; WÖHLK, *J. pr.* [2] **61**, 209). Nach LEWKOWITSCH (*B.* **24** Ref., 653) neutralisiert man besser das Säuregemisch durch Kreide und zerlegt das Calciumsalz mit Oxalsäure (vgl. auch DEBUS; SOKOLOW, *A.* **106**, 97; *J. pr.* [1] **75**, 304). — In eine große Porzellanschale gibt man 100 g Mennige und 200 g mit

dem gleichen Volum Wasser verdünntes Glycerin und erhitzt unter Umrühren und tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure nicht über 100°. Wenn bei weiterem Zusatz die Mennige nicht mehr entfärbt wird, filtriert man heiß ab, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus und behandelt das im Dampfbade konzentrierte Filtrat mit Schwefelsäure (D: 1,53) bis zum gelinden Überschuß; man filtriert wieder heiß, behandelt das Filtrat mit Barytlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtriert abermals und dampft das Filtrat im Vakuum bis zur Sirupskonsistenz ein (ZINNO, *P. C. H.* **38**, 780).

Dicker Sirup. Mischt sich mit Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (So.). Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 45. Molekulare Verbrennungswärme: 125,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 137, 141). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 0,228 × 10^{-3} (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 192). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 330. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Natron: GAL, WERNER, *Bl.* [2] **47**, 163. — Bei der Gärung von dl-glycerinsaurem Calcium durch den Bacillus aethaceticus erhält man neben anderen Produkten d-Glycerinsäure (FRANKLAND, FREW, *Soc.* **59**, 96; FR., APPLEYARD, *Soc.* **63**, 296). Bleibt dl-glycerinsaures Ammonium mit Penicillium glaucum (und Nährsalzen) einige Wochen lang stehen, so wird d-Glycerinsäure erhalten (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 2720; MC KENZIE, HARDEN, *Soc.* **83**, 431). Inaktive Glycerinsäure wird auch durch Aspergillus niger und Aspergillus griseus rechtsdrehend (MC K., H.). Zersetzung durch Mikrokokken s. u. — Bei längerem Aufbewahren von Glycerinsäure bildet sich das Anhydrid $(C_3H_4O_3)_x$ (S. **397**) (SOKOLOW, *B.* **11**, 679). Glycerinsäure geht bei 10-stündigem Erhitzen auf 105° unter Verlust von 1 Mol.-Gew. Wasser in eine zähe, weiche Masse über, die beim Behandeln mit Basen wieder Glycerinsäure liefert (DEBUS, *A.* **106**, 83). Bei der trocknen Destillation von Glycerinsäure sind erhalten worden: Wasser, Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Kohlendioxyd (MOLDENHAUER, *A.* **131**, 338) sowie Ameisensäure, Essigsäure und eine sirupförmige Säure $C_6H_{10}O_6$ (?) (BÖTTINGER, *B.* **10**, 268; **14**, 316 Anm. 2; *A.* **196**, 94, 100, 103); der ebenfalls dabei beobachtete Brenztraubensäure-glycidester $C_6H_8O_4$ (Syst. No. 2380) — früher Glykuvinsäure genannt und falsch formuliert — entstammt wohl einer Beimengung von Glycerin zur angewandten Glycerinsäure (vgl.: ERHART, *M.* **6**, 511; BÖTTINGER, *A.* **263**, 246). Beim Destillieren von Glycerinsäure mit Kaliumdisulfat entsteht hauptsächlich Brenztraubensäure (ERLENMEYER, *B.* **14**, 321). Zersetzung von Glycerinsäure durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 297. Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entstehen Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Formaldehyd und Ameisensäure (v. MILLER, HOFER, *B.* **27**, 469). Verhalten gegen Silberoxyd und gegen Kaliumpermanganat: NEF, *A.* **335**, 321. Glycerinsäure gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz „Oxybrenztraubensäure" (Syst. No. 318) (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 72). Beim Behandeln von Glycerinsäure mit P_2J_4 und wenig Wasser (BEILSTEIN, *A.* **120**, 230; ERLENMEYER, *A.* **191**, 284 Anm. 2) oder beim Erhitzen mit kaltgesättigter Jodwasserstoffsäure auf 100° (MOLDENHAUER, *A.* **131**, 326) entsteht β-Jod-propionsäure. Glycerinsäure gibt, anhaltend mit gesättigter Salzsäure im Rohr erhitzt, α.β-Dichlor-propionsäure (WERIGO, MELIKOW, *B.* **12**, 178); zur Frage der intermediären Bildung von Chloroxypropionsäure vgl.: WERIGO, MELIKOW; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 417; MELIKOW, *J. pr.* [2] **61**, 555. Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol.-Gew. Glycerinsäure entsteht α.β-Dichlor-propionylchlorid (WERIGO, OKULITSCH, *A.* **167**, 49; WERIGO, WERNER, *A.* **170**, 167, 171). Glycerinsäure geht beim Erhitzen mit überschüssigen Ätzalkalien auf 150° glatt in Milchsäure (Hauptprodukt) und äquimolekulare Mengen Ameisensäure und Oxalsäure über (NEF, *A.* **335**, 295; vgl. DEBUS, *A.* **109**, 228).

Bei der durch Mikrokokken (aus Kuhkot oder Heuaufguß) bewirkten Gärung des glycerinsauren Calciums wird wesentlich Essigsäure und daneben wenig Ameisensäure, Äthylalkohol und Bernsteinsäure gebildet (FITZ, *B.* **12**, 474; **16**, 844); bei der durch einen Bacillus hervorgerufenen Gärung wurden Ameisensäure (neben wenig Essigsäure), Methylalkohol und Äthylalkohol erhalten (FITZ, *B.* **13**, 1312).

Glycerinsäure gibt mit Eisenchloridlösung (wie andere Oxysäuren) eine intensiv gelbe Färbung (BERG, *Bl.* [3] **11**, 883).

$NH_4C_3H_5O_4 = NH_4A$. Strahlige zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei gelindem Erwärmen (DEBUS, *A.* **106**, 86). — $LiA + aq$. Sehr leicht lösliche Krystalle (FRANKLAND, APPLEYARD, *Soc.* **63**, 301). — $KC_3H_5O_4 + C_3H_6O_4$. Sehr zerfließliche Krystalle (D.; FR., A.). — CuA_2. Blaue mikroskopische Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, nicht in Alkohol (HUPPERT, *C.* **1863**, 835; v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **182**, 190). — AgA. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (MELIKOW, Ж. **13**, 220). — $MgA_2 + 1H_2O$. Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 22,78 Tle. wasserfreies Salz (FR., A.). — $MgA_2 + 3H_2O$. An der Luft rasch verwitternde Krystalle. Löslich in kaltem Wasser und Alkohol (G.-TH.). — $CaA_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Tafeln und Prismen. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (D.; SOKOLOW, *A.* **106**, 99). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 3,85 Tle. wasserfreies Salz (FR., A.). Wird bei 105—110° wasserfrei (BARTH, *A.* **124**,

343). — SrA_2. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt (G.-Th.). — $SrA_2 + \frac{1}{2}H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 6,17 Tle. wasserfreies Salz (Fr., A.). — BaA_2. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, nicht in Alkohol (So.). — $BaA_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinische Masse. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 6,6 Tle. wasserfreies Salz (Fr., A.). — $ZnA_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 3,87 Tle. wasserfreies Salz (Fr., A.; vgl. D.). — $CdA_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Zu Rosetten vereinigte Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 4,43 Tle. wasserfreies Salz (Fr., A.). — $CdA_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen. Wird bei 100° wasserfrei (Barth, *A.* **124**, 343). — PbA_2. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D.). — $MnA_2 + 3H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser. Geht bei 115° in ein pfirsichblütfarbenes Salz $MnA_2 + \frac{1}{2}H_2O$ über (G.-Th.).

Glycerinsäureanhydrid $(C_3H_4O_3)_x$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Glycerinsäure (Sokolow, *B.* **11**, 679). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Alkohol und kochendem Äther. Löslich in 646,8 Tln. kochenden Wassers. — Geht durch Wasser sehr langsam, schneller beim Kochen mit Kalkmilch, in Glycerinsäure über.

Glycerinsäuredinitrat $C_3H_4O_8N_2 = O_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 10 g Glycerinsäure in ein auf ca. —12° abgekühltes Gemisch von je 15 g konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Umrühren eintropfen, gießt die Masse auf Eis und filtriert den Niederschlag ab (Duval, *C. r.* **137**, 573; *Bl.* [3] **31**, 241). — Weiße Krystallmasse (aus Benzol oder Äther + Ligroin). Zersetzt sich bei 117°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Glycerinsäuremethylester $C_4H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von Glycerinsäure mit Methylalkohol auf 183° (Frankland, Mc Gregor, *Soc.* **63**, 513). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{14}: 119—120°; D_{15}^{15}: 1,2814 (Fr., Mc G.). — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid $a.a$-Diphenyl-glycerin (Syst. No. 584) (Paal, Zahn, *B.* **40**, 1820).

Glycerinsäureäthylester $C_5H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit absolutem Alkohol auf 190° (Henry, *B.* **4**, 706); man fraktioniert das Produkt im Vakuum (Frankland, Mc Gregor, *Soc.* **63**, 512). Aus dem Hydrochlorid des a-Oxy-β-amino-propionsäure-äthylesters durch Behandlung mit Natriumnitrit (Curtius, Müller, *B.* **37**, 1276). — Bitterschmeckende dickliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 120—121°; D_{15}^{15}: 1,1909 (F., Mc G.). — Hydrolyse durch Pankreassaft: Morel, Terroine, *C. r.* **149**, 236.

Glycerinsäurepropylester $C_6H_{12}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch $6\frac{1}{2}$-stündiges Erhitzen von Glycerinsäure mit Propylalkohol auf 180—190° (Frankland, Mc Gregor, *Soc.* **63**, 513). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 126—127°. D_{15}^{15}: 1,1453.

Glycerinsäureisobutylester $C_7H_{14}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim 40-stündigen Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von Glycerinsäure und Isobutylalkohol (Fr., Mc G., *Soc.* **63**, 518). — Kp_{13}: 128—130°. D_{15}^{15}: 1,1024.

Ester aus inaktiver Glycerinsäure und linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385), **dl-Glycerinsäure-d-amylester** $C_8H_{16}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von dl-Glycerinsäure mit linksdrehendem Amylalkohol ($[a]_D^{11}$: —4,62°) auf 150° (Frankland, Price, *Soc.* **71**, 253, 256). — Kp_5: 144—147°. D_4^{11}: 1,0807; D_4^{47}: 1,0505. $[a]_D^{11}$: +2,86°; $[a]_D^{47}$: +2,79°.

Diacetyl-dl-glycerinsäure-d-amylester $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Glycerinsäure-d-amylester (s. den vorigen Artikel) und 4 Mol.-Gew. Acetylchlorid bei 50° (Frankland, Price, *Soc.* **71**, 257). — Kp_{12}: 163° bis 165°. D_4^{11}: 1,0863; D_4^{50}: 1,0485. $[a]_D^{11}$: +1,66°; $[a]_D^{49,1}$: +1,67°.

Propandiol-(2.3)-amid-(1), Glycerinsäureamid $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in Glycerinsäureäthylester unter starker Kühlung (Frankland, Wharton, Aston, *Soc.* **79**, 269). — Prismatische Krystalle (aus Methylalkohol). F: 91,5—92°.

d) ***Optisch aktives Glycerinsäure-Derivat, dessen sterische Zugehörigkeit nicht bekannt ist.***

Disulfid einer optisch aktiven a-Oxy-β-sulfhydryl-propionsäure $C_6H_{10}O_6S_2 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cystin durch Einw. von salpetriger Säure (Neuberg, Ascher, *C.* **1906** II, 1119; **1907** II, 1156). — Die wäßr. Lösung zeigt $[a]_D$: ca. —10,6° (c = ca. 3,21). — Durch Behandlung mit Zinn und starker Salzsäure läßt sich das Disulfid zu a-Oxy-β-sulfhydryl-propionsäure reduzieren. — $BaC_6H_8O_6S_2$.

2. ***Isoglycerinsäure*** $C_3H_6O_4$ (?) = $(HO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?) oder $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ (?) aus Peroxyprotsäure s. bei Ovalbumin, Syst. No. 4825.

2. Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_4$.

1. ***Butandiol-(2.3)-säuren-(1), α.β-Dioxy-propan-α-carbonsäuren, α.β-Dioxy-buttersäuren, β-Methyl-glycerinsäuren*** $C_4H_8O_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende α.β-Dioxy-buttersäure*** $C_4H_8O_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

α) ***Inaktive Form.*** *B.* Bei 8-stündigem Kochen der aus „Crotonsäuredibromid" $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (Bd. II, S. 284) und Wasser erhaltenen Bromoxybuttersäure mit Wasser (C. Kolbe, *J. pr.* [2] **25**, 390). Bei 5—8-stündigem Erhitzen von β-Methyl-glycidsäure $O<\begin{matrix}CH \cdot CH_3 \\ \vdots \\ CH \cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 2572) mit Wasser (Melikow, *B.* **17** Ref., 421; *A.* **234**, 208). Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von crotonsaurem Barium bei 0° durch Bariumpermanganat (Fittig, Kochs, *A.* **268**, 8). — Prismen (aus Wasser oder Aceton + Äther); die aus Wasser umkrystallisierte Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser (F., K.), sie wird über Schwefelsäure bei 35—40° wasserfrei (F., K.). Die entwässerte Säure schmilzt bei 74—75° (F., K.), 80° (Me.). Zerfließt an feuchter Luft (F., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform (Me.; F., K.). — Elektrolyse: Pissarshewski, Ж. **29**, 338; *C.* **1897** II, 339. — $AgC_4H_7O_4$. Blättchen (aus heißem Wasser) (F., K.). 100 Tle. der bei 15° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 1,45 Tle. Salz (F., K.). Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel (Me.). — $Ca(C_4H_7O_4)_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Me.; F., K.). — $Ba(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (F., K.). Weniger löslich in Wasser als das entsprechende l- und d-Salz; wird bei 110° wasserfrei (Morrell, Hanson, *Soc.* **85**, 203).

Äthylester $C_6H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Siedet unter partieller Zersetzung bei 225—230° (Melikow, Zelinsky, *B.* **21**, 2055).

β) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Das Bariumsalz ist in sirupösem Zustand zu gewinnen aus den Mutterlaugen, die bei der Behandlung der inaktiven Form [s. unter α)] mit Chinidin hinterbleiben nach Entfernung des in Wasser schwer löslichen Chinidinsalzes der linksdrehenden Form (Morrell, Hanson, *Soc.* **85**, 202). — Die freie Säure ist nicht isoliert worden. — $Ba(C_4H_7O_4)_2$. Nur als Sirup erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: +17,03° (c = 7,058).

γ) ***Linksdrehende Form.*** *B.* Aus der inaktiven Form [s. unter α)] durch fraktionierte Krystallisation des Chinidinsalzes aus Wasser (Morrell, Hanson, *Soc.* **85**, 201). — Hygroskopische Platten. F: 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther. $[\alpha]_D^{16}$: —13,51° (c = 5,9937). — $Ba(C_4H_7O_4)_2$. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{16}$: —20,63° (c = 6,2683).

b) ***Niedrigschmelzende α.β-Dioxy-buttersäure*** $C_4H_8O_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

α) Präparat von Fittig und Kochs. *B.* Bei der Oxydation von (unreiner, vgl. Bd. II, S. 413) Isocrotonsäure mit Bariumpermanganat (Fittig, Kochs, *A.* **268**, 16). — Dickes Öl. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aceton, unlöslich in Äther. Inaktiv. — Geht bei 100° in ein Anhydrid $C_8H_{10}O_5$ über. — $AgC_4H_7O_4$. Nadeln. 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 13° 5,1 Tle. Salz. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel. — $Ca(C_4H_7O_4)_2$. Glasartig. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ba(C_4H_7O_4)_2$. Amorph. Wird durch Alkohol gefällt.

β) Präparat von Melikow und Petrenko-Kritschenko („β-Methyl-isoglycerinsäure"). Diese Säure stellt möglicherweise die Säure von Fittig und Kochs in reinerer Form dar. — *B.* Durch 5—6-stündiges Erhitzen von β-Methyl-isoglycidsäure (Syst. No. 2572) mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° (Melikow, Petrenko-Kritschenko, *A.* **266**, 374). — Prismen. F: 45°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — $KC_4H_7O_4 + H_2O$. Prismatische Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_4H_7O_4$. Prismen (aus heißem Wasser). Sehr beständig gegen siedendes Wasser. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallkörner. Wird bei 120° wasserfrei. Schmilzt nicht bei 150°.

2. ***Butandiol-(3.4)-säure-(1), β.γ-Dioxy-propan-α-carbonsäure, β.γ-Dioxy-buttersäure*** $C_4H_8O_4$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von β.γ-

Dioxy-butyronitril mit verdünnter Salpetersäure (HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 105). Das Bariumsalz entsteht durch Kochen von β-Oxy-butyrolacton (Syst. No. 2506) mit Barytwasser (FICHTER, SONNENBORN, *B.* **35**, 942). — *Darst.* Man trägt in die 100° heiße Lösung von Glycerinmonochlorhydrin $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ in dem doppelten Volum Wasser allmählich die äquimolekulare Menge Kaliumcyanid ein, versetzt nach beendigter Reaktion die $\beta.\gamma$-Dioxybutyronitril enthaltende Flüssigkeit mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure, läßt über Nacht stehen, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne, zieht den Rückstand mit Aceton aus, dampft die Acetonlösung ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und erhitzt die Lösung mit einem geringen Überschuß von Barytwasser; die Lösung des dioxybuttersauren Bariums fällt man durch Alkohol aus (CARRÉ, *C. r.* **146**, 1283; *Bl.* [4] **3**, 834). — Dickes Öl. Verliert beim Erhitzen im Vakuum Wasser unter Bildung von β-Oxy-butyrolacton, Crotonlacton und einem nicht destillierbaren Kondensationsprodukt; letzteres ist das Hauptprodukt (C.; vgl. HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 106). Das Natriumsalz wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt. — Natriumsalz. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. — $Ca(C_4H_7O_4)_2$. Amorph. — $Ba(C_4H_7O_4)_2$. Amorph (H.; F., S.).

β-Oxy-γ-äthoxy-buttersäure $C_6H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des zugehörigen Äthylesters (s. u.) mit Kali (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 437; *Bl.* [3] **33**, 468). Aus Äthoxy-acetaldol $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ und Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (EISSLER, POLLAK, *M.* **27**, 1141). — Sirup, löslich in Äther (L.). — Geht bei der Destillation unter Verlust von 1 Mol. Wasser in eine ungesättigte Säure über (L.). — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$. Krystalle (E., P.).

β-Oxy-γ-äthoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifen des zugehörigen Nitrils (s. u.) mit Salzsäure in Gegenwart von verdünntem Alkohol (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 437; *Bl.* [3] **33**, 468). — Flüssig. Kp_{13}: 120° bis 121°. Löslich in Wasser. Läßt sich durch Kaliumcarbonat aus der wäßr. Lösung aussalzen. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd unter etwas vermindertem Druck γ-Äthoxy-crotonsäure (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 723; *Bl.* [3] **33**, 469).

β-Oxy-γ-äthoxy-butyronitril $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Cyanwasserstoff auf Epiäthylin $O\langle{}^{CH_2}_{CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 2380) oder weniger glatt durch Einw. von Kaliumcyanid auf Glycerinbromäthylin $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ in Gegenwart von Wasser (L., *C. r.* **140**, 437; *Bl.* [3] **33**, 467). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 243—245°. Löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit P_2O_5 unter etwas vermindertem Druck das Nitril $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CN$ (L., *C. r.* **140**, 724; *Bl.* [3] **33**, 468).

3. ***Optisch aktive Dioxybuttersäure von ungewisser Hydroxylstellung*** $C_4H_8O_4$. *B.* Bei der Oxydation von Oxyglykonsäure (Syst. No. 321) mit Salpetersäure, neben Traubensäure, Xylotrioxyglutarsäure (Syst. No. 258) und Glyoxylsäure (BOUTROUX, *C. r.* **127**, 1226). — Linksdrehend, während Calcium- und Bariumsalz rechtsdrehend sind. — $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4. ***2-Methyl-propandiol-(2.3)-säure-(1), $\alpha.\beta$-Dioxy-propan-β-carbonsäure, $\alpha.\beta$-Dioxy-isobuttersäure, α-Methyl-glycerinsäure*** $C_4H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α-Methyl-glycidsäure $O\langle{}^{CH_2}_{C(CH_3)\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2572) mit Wasser auf 100° (MELIKOW, *B.* **17** Ref., 421; *A.* **234**, 218). Auch die Salze der α-Methyl-glycidsäure gehen beim Erwärmen mit Wasser in Salze der $\alpha.\beta$-Dioxy-isobuttersäure über (M.). — Langsam krystallisierender Sirup. F: 100°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. — $KC_4H_7O_4 + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser beim Trocknen bei 90°. — $Ca(C_4H_7O_4)_2$ (bei 100°). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt.

5. ***Dioxypropancarbonsäure*** $C_4H_8O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oder $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. Vgl. auch No. 1 und No. 4. *B.* Beim Kochen der Oxycellulosen (Syst. No. 4772) mit Kalk und Wasser, neben Isosaccharinsäure (S. 479) und Cellulose (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2598). — Sirup. $[\alpha]_D$ in sauren, frisch bereiteten Lösungen: —2,6°, nach 2 Tagen: +13,7°. — Bei der abwechselnden Einw. von Jodjodkalium und Natronlauge in der Wärme entsteht Jodoform. — Die Salze sind amorph. — $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. — $Zn(C_4H_7O_4)_2$. — $Cd(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. — $Pb(C_4H_7O_4)_2$.

3. Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_4$.

1. ***Pentandiol-(2.4)-säure-(1), α.γ-Dioxy-butan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Oxysäure, das α-Oxy-γ-valerolacton (Syst. No. 2506), entsteht durch Eintragen einer eisgekühlten ätherischen Lösung des Aldolcyanhydrins in das gleiche Vol. konz. Salzsäure (FITTIG, LEPÈRE, *A.* **334**, 88). Die Salze der Oxysäure bilden sich aus dem Lacton bei Behandlung mit anorganischen Basen (F., L.).

$Ca(C_5H_9O_4)_2$. Amorphes hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_9O_4)_2$. Amorph, hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Zn(C_5H_9O_4)_2 + H_2O$ (?). Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Nitril, Aldolcyanhydrin $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Behandlung von frisch destilliertem Aldol mit molekularen Mengen Kaliumcyanid und Salzsäure bei -5^0 bis 0^0, neben wechselnden Mengen von Isodialdan (Bd. I, S. 826) (FITTIG, LEPÈRE, *A.* **334**, 85). — Farblose dicke Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Eintragen seiner gekühlten ätherischen Lösung in konz. Salzsäure α-Oxy-γ-valerolacton.

2. ***Pentandiol-(3.4)-säuren-(1), β.γ-Dioxy-butan-α-carbonsäuren, β.γ-Dioxy-n-valeriansäuren*** $C_5H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. a) β.γ-Dioxy-valeriansäure (?) von Fittig, Schaak $C_5H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Lacton $\underset{O\text{———————}}{CH_3\cdot \dot{C}H}\cdot \underset{\text{———}CO}{CH(OH)\cdot \dot{C}H_2}$ (?) (Syst. No. 2506) entsteht beim Kochen von Penten-(2)-ol-(4)-säure-(5) mit verdünnter Salzsäure; aus dem Lacton entsteht bei der Einw. von Kalkmilch das Salz der Dioxyvaleriansäure (FITTIG, SCHAAK, *A.* **299**, 46). — $Ca(C_5H_9O_4)_2$.

b) β.γ-Dioxy-valeriansäure (?) von Fittig, Lepère $C_5H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Lacton $\underset{O\text{———————}}{CH_3\cdot \dot{C}H}\cdot \underset{\text{———}CO}{CH(OH)\cdot \dot{C}H_2}$ (?) (Syst. No. 2506) entsteht aus α-Oxy-γ-valerolacton oder aus dem Calciumsalz der α.γ-Dioxy-n-valeriansäure durch Kochen mit Salzsäure am Rückflußkühler (FITTIG, LEPÈRE, *A.* **334**, 92). Die Salze der β.γ-Dioxy-valeriansäure erhält man aus dem Lacton durch Behandlung mit anorganischen Basen (F., L.). — $AgC_5H_9O_4$. Nadeln (aus warmem Wasser), die beim Berühren mit dem Glasstab in Blättchen übergehen. — $Ca(C_5H_9O_4)_2$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_5H_9O_4)_2 + H_2O$. Tafelförmige Krystalle oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. ***Pentandiol-(4.5)-säure-(1), γ.δ-Dioxy-butan-α-carbonsäure, γ.δ-Dioxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. ihr Lacton, das δ-Oxy-γ-valerolacton (Syst. No. 2506), entsteht bei der Oxydation von Allylessigsäure in $1^0/_0$iger alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 0^0 (FITTIG, URBAN, *A.* **268**, 33); aus δ-Chlor-γ-valerolacton durch Kochen mit wäßr.-alkoholischer Natronlauge (LEUCHS, MÖBIS, *B.* **42**, 1234); aus δ-Brom-γ-valerolacton durch Kochen mit Wasser (F., U., *A.* **268**, 61) oder mit Barytwasser (F., MESSERSCHMIDT, *A.* **268**, 103). Salze der γ.δ-Dioxy-n-valeriansäure erhält man aus dem Lacton durch Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser (F., U., *A.* **268**, 36). — Die freie Säure scheint in wäßr. Lösung einige Zeit existenzfähig zu sein, zerfällt aber schnell, namentlich bei Anwesenheit freier Salzsäure in Wasser und δ-Oxy-γ-valerolacton (F., U., *A.* **268**, 37). — $AgC_5H_9O_4$. Blättchen. Zersetzlich (F., U.). — $Ca(C_5H_9O_4)_2$. Krystallkrusten. Äußerst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (F., U.). — $Ba(C_5H_9O_4)_2$. Amorph (F., U.; vgl. F., ME.).

4. ***2-Methyl-butandiol-(2.3)-säuren-(1), β.γ-Dioxy-butan-β-carbonsäuren, α.β-Dioxy-α-methyl-buttersäuren*** $C_5H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende α.β-Dimethyl-glycerinsäure, Anglicerinsäure $C_5H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintröpfeln von $2^0/_0$iger Kaliumpermanganatlösung (1 Mol.-Gew.) in die mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung von 1 Tl. Angelicasäure in 100 Tln. Wasser bei 0^0. Man neutralisiert das Filtrat nahezu mit verdünnter Schwefelsäure, dampft ein, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther. Der Ätherrückstand wird durch Wasserdampf von flüchtigen Säuren befreit (FITTIG, PENSCHUCK, *A.* **283**, 109, 114). — Nadeln (aus Äther). F: 110—111°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in kaltem Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. — Calciumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (Unterschied von tiglycerinsaurem Calcium). — $Zn(C_5H_9O_4)_2$ (über H_2SO_4). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

Die Glycidsäure $CH_3 \cdot \underset{\smile O \smile}{CH \cdot C}(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2572) einer mit Anglicerinsäure wahrscheinlich identischen Säure entsteht als Kaliumsalz beim Versetzen von β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure (F: 75°) mit alkoholischer Kalilauge (MELIKOW, *A.* **234**, 228; M., PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **257**, 118), sowie aus der α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure (F: 111,5°) auf demselben Wege (M., *A.* **234**, 228), ferner aus der α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure (F: 103°) auf demselben Wege (M., P.-K., *A.* **257**, 122). Man verseift die Glycidsäure durch 8—10-stündiges Erhitzen mit Wasser auf 100° (M., *A.* **234**, 232; M., P.-K., *A.* **257**, 127; **266**, 379). — Prismen. F: 107° (M.; vgl. M., P.-K., *A.* **266**, 379). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). — $KC_5H_9O_4$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol (M.), wenig in kaltem Alkohol (M., P.-K., *A.* **257**, 128). — $AgC_5H_9O_4$. Gelatinöser Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silber (M.). — $Mg(C_5H_9O_4)_2$ (M., P.-K., *A.* **257**, 129). — $Ca(C_5H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Tafelförmige Prismen (M., P.-K., *A.* **257**, 129).

b) Niedrigschmelzende α.β-Dimethyl-glycerinsäure, Tiglicerinsäure $C_5H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintröpfeln von 2%iger Kaliumpermanganatlösung (1 Mol.-Gew.) in die mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung von 1 Tl. Tiglinsäure in 100 Tln. Wasser bei 0°. Verarbeitung wie bei Anglicerinsäure (FITTIG, PENSCHUCK, *A.* **283**, 109). — Monoklin prismatische (MACKENZIE, *A.* **283**, 111; *Z. Kr.* **24**, 92; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 401) Krystalle (aus Äther). F: 88°. Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in kaltem Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. — $AgC_5H_9O_4$. Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_5H_9O_4)_2$ (bei 100°). Porzellanartige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. — $Ba(C_5H_9O_4)_2$ (bei 100°). Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Zn(C_5H_9O_4)_2$ (bei 100°). Amorph. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heißem, unlöslich in absolutem Alkohol.

5. ***2-Methylol-butanol-(2)-säure-(1), α.β-Dioxy-butan-β-carbonsäure, α-Oxy-α-oxymethyl-buttersäure, α-Äthyl-glycerinsäure*** $C_5H_{10}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Äthyl-acrylsäure mit ½%iger Kaliumpermanganatlösung, neben Ameisensäure und Propionsäure (SSEMENOW, Ж. **31**, 123; *C.* **1899** I, 1071). — Prismen. F: 99—100°. In Äther leicht löslich. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Ameisensäure und Propionsäure. — $Pb(C_5H_9O_4)_2$. Zu Drusen vereinigte Täfelchen von quadratischem Aussehen.

6. ***2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-säure-(1), α.γ-Dioxy-β-methyl-propan-β-carbonsäure, α.α-Bis-oxymethyl-propionsäure, Dioxypivalinsäure*** $C_5H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Diacetat des zugehörigen Nitrils (s. u.) entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf 2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-al-(1) $CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CHO$, ferner durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Oxim $CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$; man verseift das Diacetat des Nitrils mit rauchender Salzsäure (KOCH, ZERNER, *M.* **22**, 447, 450). Dioxypivalinsäure entsteht auch aus 2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-al-(1) bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge, neben „Pentaglycerin" $CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot OH)_3$ (K., Z. *M.* **22**, 452). — Krystalle (aus Äther). F: 163—164° (unkorr.).

Diacetat des Nitrils, Diacetoxypivalinsäurenitril $C_9H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Siehe oben 2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-säure (1). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 145—147° (KOCH, ZERNER, *M.* **22**, 447).

4. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_4$.

1. ***Hexandiol-(3.4)-säuren-(1), β.γ-Dioxy-pentan-α-carbonsäuren, β.γ-Dioxy-n-capronsäuren*** $C_6H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) β.γ-Dioxy-n-capronsäure $C_6H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *Darst.* Man oxydiert Hydrosorbinsäure (Bd. II, S. 435) in 1%iger alkalischer Lösung mit einer 2%igen Lösung von (1 Mol.-Gew.) Kaliumpermanganat bei 0°, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und destilliert flüchtige Säuren mit Wasserdampf ab. Aus dem Rückstand isoliert man das entstandene Gemisch von Oxycaprolacton und Isooxycaprolacton und führt es durch Kochen mit Barytwasser in die Bariumsalze der beiden stereoisomeren β.γ-Dioxy-n-capronsäuren über. Man trennt die Salze durch Alkohol, in dem das Salz der Dioxycapronsäure unlöslich ist, während das Salz der Isodioxycapronsäure leicht von ihm aufgenommen wird (FITTIG, HILLERT, *A.* **268**, 38). — Die freie Säure zerfällt rasch in Oxycaprolacton (Syst. No. 2506) und Wasser. Wandelt sich beim Kochen mit Alkalien teilweise in Isodioxycapronsäure um. — $AgC_6H_{11}O_4$. Nadelbüschel (aus warmem Wasser). Ziemlich leicht löslich in

warmem Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$. Warzen. Erheblich leichter in Wasser löslich als das Bariumsalz. — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$. Krystalldrusen. In heißem Wasser sehr leicht löslich.

b) Iso-β.γ-dioxy-n-capronsäure $C_6H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Isooxycaprolacton entsteht bei langem Kochen von β.γ-Dibrom-n-capronsäure mit viel Wasser; man führt es durch Kochen mit Barytwasser in das Bariumsalz der Isodioxycapronsäure über (FITTIG, HILLERT, *A.* **268**, 68). — *Darst.* Siehe S. 401 die stereoisomere Dioxycapronsäure. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$ (bei 120°). Amorph. Leicht löslich in Alkohol. — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$ (bei 120°). Amorph. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

2. ***2-Methyl-pentandiol-(2.3)-säure-(1), β.γ-Dioxy-pentan-β-carbonsäure, α.β-Dioxy-α-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Methyl-β-äthyl-acrolein durch Sauerstoff, Silberoxyd oder Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* **4**, 52). Bei 30-stündigem Erhitzen von α.β-Dibrom-α-methyl-n-valeriansäure mit 12 Tln. Wasser auf 100° (L., Z., *M.* **4**, 79). — Nadeln oder vierseitige Prismen. F: 151—152,5° (korr.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Krystallinische krümelige Masse.

3. ***2-Methyl-pentandiol-(2.4)-säure-(5), α.γ-Dioxy-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxy-isocapronsäure*** $C_6H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-pentantriol-(2.4.5) mit Salpetersäure (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **40**, 403). — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$.

4. ***2-Methyl-pentandiol-(3.4)-säure-(5), α.β-Dioxy-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, α.β-Dioxy-isocapronsäure, β-Isopropyl-glycerinsäure*** $C_6H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Isopropyl-acrylsäure mit einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung (BRAUN, *M.* **17**, 216). — Nädelchen (aus Äther + Petroläther). F: 108°. Schwer löslich in Petroläther. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$ (bei 100°).

5. ***2-Methylol-pentanol-(2)-säure-(1), α.β-Dioxy-pentan-β-carbonsäure, α-Oxy-α-oxymethyl-n-valeriansäure, α-Propyl-glycerinsäure*** $C_6H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-Propyl-acrylsäure mit ½%iger Kaliumpermanganatlösung, neben Ameisensäure und Buttersäure (SSEMENOW, Ж. **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — F: 94—95°. Löslich in Äther. — $Pb(C_6H_{11}O_4)_2$.

6. ***3-Methylsäure-pentandiol-(2.3), β.γ-Dioxy-pentan-γ-carbonsäure, α.β-Dioxy-α-äthyl-buttersäure, β-Methyl-α-äthyl-glycerinsäure*** $C_6H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$.

a) Niedrigschmelzende β-Methyl-α-äthyl-glycerinsäure, Hexerinsäure (zur Benennung vgl. FITTIG, *A.* **334**, 74) $C_6H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer 1%igen alkalischen Lösung von fester α-Äthylcrotonsäure mit einer 2%igen Lösung von (1 Mol.-Gew.) Kaliumpermanganat bei 0° (FITTIG, RUER, *A.* **268**, 22). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 95—96°. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$ (im Vakuum getrocknet). Amorph. Ungemein löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Zn(C_6H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Krystallinisch. In kaltem Wasser schwer löslich.

b) Hochschmelzende β-Methyl-α-äthyl-glycerinsäure, Isohexerinsäure (zur Benennung vgl. FITTIG, *A.* **334**, 74) $C_6H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung bei 0° (FITTIG, BORSTELMANN, LURIC, *A.* **334**, 106). Bei 24-stündigem Erhitzen der α.β-Dibrom-α-äthyl-buttersäure (F: 116,5°) mit 6 Tln. Wasser auf 100° im Druckrohr (F., B., L., *A.* **334**, 110) oder durch Behandlung mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur (F., B., L., *A.* **334**, 111). Aus α.β-Dibrom-α-äthyl-buttersäure (F: 83,5°) bei 20-stündigem Kochen mit 5 Tln. Wasser (F., B., L., *A.* **334**, 112; vgl. F., HOWE, *A.* **200**, 38) oder mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur (F., H., *A.* **200**, 36). — Nadeln oder rhombisch bipyramidale (F., H.; H., *Z. Kr.* **5**, 309; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **3**, 459) Krystalle (aus Äther). F: 144,5—145,5° (F., RUER, *A.* **268**, 27). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (F., H., *A.* **200**, 40; F., B., L., *A.* **334**, 107). — $Cu(C_6H_{11}O_4)_2$ + aq. Hellblaue Nadeln. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung eines hellblauen, in Wasser ganz unlöslichen, basischen Salzes (F., H., *A.* **200**, 41). — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., B., L., *A.* **334**, 108). — Bariumsalz. Sirup. In Alkohol sehr leicht löslich (F., B., L.).

7. ***2.2-Dimethyl-butandiol-(1.3)-säure-(4), α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-propan-α-carbonsäure*** $C_6H_{12}O_4$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen aus dem α-Oxy-β.β-dimethyl-butyrolacton (Syst. No. 2506) durch Einw. von Basen

(GLASER, *M.* **25**, 49). — $AgC_6H_{11}O_4 + 8H_2O$. Grauweiße Nadeln. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Krystallinisch.

8. ***3-Methyl-2-methylol-butanol-(2)-säure-(1), α.β-Dioxy-γ-methyl-butan-β-carbonsäure, α-Isopropyl-glycerinsäure*** $C_6H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben flüchtigen Säuren bei der Oxydation von α-Isopropyl-acrylsäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (SSEMENOW, Ж. **31**, 115; *C.* **1899** I, 1071). — F: 102—103°. Leicht löslich in Äther.

5. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_4$.

1. ***2-Methyl-hexandiol-(3.4)-säure-(6), β.γ-Dioxy-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, β.γ-Dioxy-δ-methyl-n-capronsäure*** $C_7H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. ihr Lacton, das β-Oxy-γ-isopropyl-butyrolacton (Syst. No. 2506), entsteht: aus 3.4-Dibrom-2-methyl-hexansäure-(6) bei 24-stündigem Kochen mit 35 Tln. Wasser (FITTIG, WOLFF, *A.* **288**, 181); neben Oxalsäure durch Eintröpfeln von (1 Mol.-Gew.) 2%iger Kaliumpermanganatlösung in eine eiskalte sodoalkalische Lösung von β.γ-Isoheptensäure (F., SILBERSTEIN, *A.* **283**, 269). Die Salze der Säure erhält man beim Kochen des Lactons mit starken Basen (F., S.). — In freiem Zustande nicht bekannt; beim Ansäuern der Salze scheidet sich sofort das Lacton aus (F., S.). — $AgC_7H_{13}O_4$. Krystalle (aus Wasser) (F., S.). — $Ca(C_7H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (F., S.). — $Ba(C_7H_{13}O_4)_2$. Blättchen (F., S.).

2. ***2-Methyl-hexandiol-(4.5)-säure-(6), α.β-Dioxy-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, α.β-Dioxy-δ-methyl-n-capronsäure, β-Isobutyl-glycerinsäure*** $C_7H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure durch Eintragen von (1 Mol.-Gew.) 2%iger Kaliumpermanganatlösung in eine eiskalte soda-alkalische Lösung von α.β-Isoheptensäure (FITTIG, SILBERSTEIN, *A.* **283**, 277). — Nadeln (aus Äther). F: 114°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge nicht verändert. — $AgC_7H_{13}O_4$. Mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_7H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$. Drusen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Warzen. Schwer löslich in Wasser.

3. ***2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.3)-säure-(1), β.γ-Dioxy-δ-methyl-pentan-β-carbonsäure, α-Methyl-β-isopropyl-glycerinsäure*** $C_7H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α-Methyl-β-isopropyl-acrylsäure mittels 2%iger Kaliumpermanganatlösung (KIETREIBER, *M.* **19**, 733). — Blättrige Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 114—115°.

4. ***3-Methyl-2.2-dimethylol-butansäure-(1), α.α-Bis-oxymethyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CO_2H$.

Diacetat des Nitrils, α.α-Bis-[acetoxymethyl]-isovaleriansäure-nitril $C_{11}H_{17}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen des 3-Methyl-2.2-dimethylol-butan-oxims-(1) $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH{:}N \cdot OH$ mit Essigsäureanhydrid (LICHTENSTERN, *M.* **26**, 501). — Gelbliche, schwach brenzlich riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 165—168°.

6. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_4$.

1. ***2-Methyl-heptandiol-(4.5)-säure-(7), β.γ-Dioxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure*** $C_8H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Säure, das β-Oxy-γ-isobutyl-butyrolacton (Syst. No. 2506), entsteht neben Oxalsäure durch Oxydation von 1 Mol.-Gew. β.γ-Isooctensäure bei 0° mit 1 Mol.-Gew. 2%iger Kaliumpermanganatlösung. Es gibt beim Kochen mit starken Basen die Salze der Säure (FITTIG, DE VOS, *A.* **283**, 291). — Nicht in freiem Zustande bekannt. — $AgC_8H_{15}O_4$. Flitter. — $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_8H_{15}O_4)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. ***2-Methyl-heptandiol-(5.6)-säure-(7), α.β-Dioxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure, β-Isoamyl-glycerinsäure*** $C_8H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure durch Oxydation von 1 Mol.-Gew. α.β-Isooctensäure mit 1 Mol.-Gew. 2%iger Kaliumpermanganatlösung in verdünnter alkalischer Lösung bei 0°; Oxalsäure wird durch ihr Calciumsalz entfernt (FITTIG, DE VOS, *A.* **283**, 295). — Blättchen (aus Benzol). F: 106°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und kaltem Benzol. — $AgC_8H_{15}O_4$. Krystalle. — $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_8H_{15}O_4)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3. ***4-Methylsäure-heptandiol-(2.6), β.ζ-Dioxy-heptan-δ-carbonsäure, Bis-[β-oxy-propyl]-essigsäure*** $C_8H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.
B. Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von Nonodilacton $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 > C < CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ / $O \cdot CO$—/—$CO—O$ (Syst. No. 2760) mit Barytwasser, neben dem Lacton des 4-Methylsäure-heptandiols-(2.6) (Syst. No. 2506) (FITTIG, HJELT, *A.* **216**, 70), ferner auch aus letzterem Lacton selbst (F., H.). — $Ba(C_8H_{15}O_4)_2$ (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. ***2-Methyl-4-methylsäure-hexandiol-(4.5), β.γ-Dioxy-ε-methyl-hexan-γ-carbonsäure, β-Methyl-α-isobutyl-glycerinsäure*** $C_8H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern durch Behandeln des Bromierungsproduktes des Isobutylacetessigesters mit alkoholischer Kalilauge (DEMARÇAY, *C. r.* **86**, 1085, 1136; *A. ch.* [5] **20**, 445; *Bl.* [2] **31**, 514). — Flüssig. Ziemlich löslich in Wasser, namentlich in heißem. Gibt beim Erhitzen gummiartige Anhydride. — $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

5. ***2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3)-säure-(5), β.δ-Dioxy-α.γ.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** oder ***2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(3.4)-säure-(1), β.γ-Dioxy-α.α.γ-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton (Syst. No. 2506) entsteht aus dem Isobuttersäurederivat $C_{12}H_{22}O_5$ (s. u.) durch Verseifung. Es gibt beim Kochen mit Kalkmilch das Calciumsalz $CaC_8H_{14}O_4$ (LESCH, MICHEL, *M.* **26**, 440). — $CaC_8H_{14}O_4$. Krystalle.

Isobuttersäurederivat $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-α-iso-propyl-trimethylenglykol-α'-isobutyrat (Bd. II, S. 292) mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (LESCH, MICHEL, *M.* **26**, 435). — Krystalle. F: 79°. Kp_{10}: 152°. — Löslich in Soda und Kalilauge. Gibt bei der Verseifung Isobuttersäure und ein Lacton $C_8H_{14}O_3$. — $AgC_{12}H_{21}O_5$. — $Ca(C_{12}H_{21}O_5)_2$.

7. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{18}O_4$.

1. ***2.6-Dimethyl-heptandiol-(2.6)-säure-(1), β.ζ-Dioxy-ζ-methyl-heptan-β-carbonsäure, Cinogensäure*** $C_9H_{18}O_4 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1504. — *B.* Beim Erhitzen von Cineolsäure (Syst. No. 2593) mit Wasser auf 160°, neben α- und β-Cinensäure (Syst. No. 2572) (RU., RONUS, *B.* **34**, 2198). Durch Einw. von Wasser, wäßr. Alkalien, Magnesiumcarbonat und Wasser auf 6- oder 2-Brom-2.6-dimethyl-heptanol-(2 oder 6)-säure-(1) (RU., RO., *B.* **34**, 2199; RU., ALTENBURG, *B.* **41**, 3953, 3955). — Sechsseitige Täfelchen oder rautenförmige Prismen (aus Chloroform). F: 106—107° (RU., A.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, Ligroin (RU., RO.). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck α-Cinensäure und geringe Mengen einer ungesättigten Säure $C_9H_{16}O_3$ (RU., RO.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehen α- und β-Cinensäure (RU., RO.). — $Mg(C_9H_{17}O_4)_2 + 2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Wird bei 130—140° wasserfrei (RU., RO.). — $Co(C_9H_{17}O_4)_2 + 2H_2O$. Rosarotes Pulver. Schwer löslich. Wird bei 140° wasserfrei (RU., RO.).

2. ***2.4.4-Trimethyl-hexandiol-(3.5)-säure-(6), α.γ-Dioxy-β.β.δ-trimethyl-pentan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxy-β.β.δ-trimethyl-n-capronsäure*** $C_9H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Nitril, Isobutyraldolcyanhydrin $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH)$ / O——————$C:NH$. *Darst.* 20 g Isobutyraldehyd, in 30 g 50%igem Methylalkohol gelöst, werden unter Kühlung mit einer Lösung von 8 g Kaliumcyanid in 16 g Wasser allmählich versetzt (CLAISEN, *A.* **306**, 328; vgl. KOHN, *M.* **19**, 520). — Monoklin prismatische (MUNTEANU-MURGOCI, *C.* **1899** II, 414; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 504) Krystalle (K.). F: 157—158° (C.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, spärlich in kaltem Äther und Essigester, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (C.). — Zerfällt bei längerem Stehen der salzsauren Lösung oder beim Erhitzen mit Wasser in Trimethylhexanololid $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot OH$ / O——————CO (Syst. No. 2506) und Salmiak (K.; C.). Zerfällt mit Kalilauge unter Bildung von Blausäure, Isobuttersäure und 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) (K.).

8. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{20}O_4$.

1. ***2.6-Dimethyl-octandiol-(2.3)-säure-(8), ε.ζ-Dioxy-β.ζ-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, Dioxydihydrocitronellsäure*** $C_{10}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Optisch aktive Form. *B.* Bei der Oxydation einer sehr verdünnten Lösung von d-Citronellsäure mit Kaliumpermanganatlösung (SEMMLER, *B.* **26**, 2256). — Sirup (S.). Chromsäuregemisch oxydiert zu d-β-Methyl-adipinsäure (S.; TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* **29**, 908). — $AgC_{10}H_{19}O_4$. Pulver (S.).

2. ***2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptandiol-(3.4), γ.δ-Dioxy-β.ζ-dimethyl-heptan-γ-carbonsäure, α-Isopropyl-β-isobutyl-glycerinsäure*** $C_{10}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. 2%iger Kaliumpermanganatlösung in die Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Isopropyl-β-isobutyl-acrylsäure in überschüssiger Pottaschelösung bei 0° (KOHN, *M.* **17**, 142). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 154°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Wasser. — Beständig gegen verdünnte Schwefelsäure.

3. ***Dioxycarbonsäure*** $C_{10}H_{20}O_4 = (HO)_2C_9H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bd. I, S. 496, Z. 21 v. o.), der bei Einw. von verdünnter Schwefelsäure auf Tetraäthyläthylenglykol entsteht, mit überschüssiger alkalischer Kaliumpermanganatlösung in der Wärme (SAMEC, *M.* **28**, 758). Aus dem Oxyd $C_{10}H_{20}O$ = $\begin{matrix} CH_2 - CH\cdot C_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2 \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 2362), das gleichfalls bei der Einw. von verdünnter Schwefelsäure auf Tetraäthyläthylenglykol entsteht, mit $KMnO_4$ (S., *M.* **28**, 753, 755). — Gibt beim Erhitzen oder mit Chromsäuregemisch Diäthylketon, Essigsäure und Kohlendioxyd. — $AgC_{10}H_{19}O_4$. Prismatische Krystalle.

9. Undecandiol-(10.11)-säure-(1), ι.κ-Dioxy-decan-α-carbonsäure $C_{11}H_{22}O_4$

= $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Bei Behandlung einer alkalischen Lösung von ι.κ-Undecylensäure mit überschüssiger 1,5%iger Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben Sebacinsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* **9**, 950; THOMS, FENDLER, *Ar.* **238**, 691). — Nadeln (aus Wasser). F: 85—86° (H., G.), 87—88° (T., F.). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und in kaltem Benzol (H., G.).

10. Tridecandiol-(2.10)-säure-(1) (?), Aleuritinsäure $C_{13}H_{26}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (?).

V. An Harzalkohol gebunden im Stocklack (TSCHIRCH, FARNER, *Ar.* **237**, 39). — *Darst.* Man befreit den Stocklack durch Extraktion mit Petroläther von Wachs, durch Behandlung mit warmem Wasser von Farbstoff und reinigt das Harz durch Eingießen seiner alkoholischen Lösung in Wasser. Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther erhält man aus dem Reinharz einen ätherunlöslichen Anteil. Diesen löst man in 10%iger Kalilauge und verseift ihn durch mehrstündiges Leiten von Wasserdampf durch die Lösung. Man fällt die Aleuritinsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus und reinigt sie in Form des Magnesiumsalzes (T., F.). — Farblose Blättchen (aus verdünntem Alkohol); Nadeln (aus Wasser). F: 101,5°. — $Mg(C_{13}H_{25}O_4)_2 + C_{13}H_{26}O_4$. Blumenkohlartige Konglomerate feiner Nädelchen (aus Wasser und Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{13}H_{25}O_4)_2 + C_{13}H_{26}O_4$. Feines Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). In Wasser leichter, in verdünntem Alkohol schwerer löslich als das Bleisalz. — $Pb(C_{13}H_{25}O_4)_2 + C_{13}H_{26}O_4$. Nadelbüschel (aus verdünntem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

11. Ipurolsäure $C_{14}H_{28}O_4 = (HO)_2C_{13}H_{25}\cdot CO_2H$.

V. In Ipomoea purpurea Roth (POWER, ROGERSON, *C.* **1908** II, 887). Im Jalapenharz (P., R., *C.* **1909** II, 984). — Nadeln. F: 100—101°. — $NaC_{14}H_{27}O_4 + H_2O$. — $AgC_{14}H_{27}O_4$. F: 160°.

Ipurolsäuremethylester $C_{15}H_{30}O_4 = (HO)_2C_{13}H_{25}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer heißen Lösung von Ipurolsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (POWER, ROGERSON, *C.* **1908** II, 887). — Nadeln. F: 68—69°.

Monomethylätheripurolsäuremethylester $C_{16}H_{32}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_{13}H_{25}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von Ipurolsäuremethylester mit überschüssigem Methyljodid und trocknem Silberoxyd auf 100—110° (POWER, ROGERSON, *C.* **1908** II, 887). — Nadeln. F: 64—65°. Löslich in Äther und Petroläther.

12. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_4$.

1. ***Dioxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = (HO)_2C_{15}H_{29}\cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben vielen anderen Säuren beim Behandeln von Palmitinsäure in heißer alkalischer Lösung mit Kaliumper-

manganatlösung (GRÖGER, *M.* **8**, 490, 497). — Halbkugelig gruppierte Krystallbüschel (aus Alkohol). F: 57°. — $Pb(C_{16}H_{31}O_4)_2$.

2. ***Dioxydihydrohypogäasäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = (HO)_2C_{15}H_{29}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht, wenn man natürliche Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2$ in ihr Dibromid verwandelt, dieses mit Silberoxyd und Wasser behandelt und das Reaktionsprodukt mit Kalilauge kocht (SCHRÖDER, *A.* **143**, 36). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in Alkohol und Äther. — $Ba(C_{16}H_{31}O_4)_2$. Körner. Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

3. ***Dioxydihydrolycopodiumölsäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = (HO)_2C_{15}H_{29}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lycopodiumölsäure $C_{16}H_{30}O_2$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in alkalischer Lösung (LANGER, *Ar.* **227**, 262). — F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — $AgC_{16}H_{31}O_4$.

4. ***Dioxycarbonsäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = (HO)_2C_{15}H_{29}\cdot CO_2H$. *B.* Aus der (im Dorschleberöl vorkommenden) Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Bd. II, S. 461, No. 8) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (BULL, *B.* **39**, 3573). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125°.

5. ***Turpetholsäure*** $C_{16}H_{32}O_4$. Siehe bei Turpethin (Syst. No. 4776).

13. Dioxydihydroasellinsäure $C_{17}H_{34}O_4 = (HO)_2C_{16}H_{31}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Japantran, Dorschleberöl und Sardinentran mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Wärme (FAHRION, *Ch. Z.* **17**, 685). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114—116°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

14. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_4$.

1. ***Octadecandiol-(2.3)-säure-(1), α.β-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäure, α.β-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Octadecen-(2)-säure-(1) durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung bei 0° (PONZIO, *G.* **35** II, 571; LE SUEUR, *Soc.* **85**, 1713). — Nadeln (aus Essigester). F: 126° (P.; LE S.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, ziemlich löslich in siedendem Wasser (LE S.). — Wird durch Kaliumpermanganatlösung zu Palmitinsäure oxydiert (LE S.).

2. ***Octadecandiol-(6.7)-säure-(1), ε.ζ-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäure, ε.ζ-Dioxy-stearinsäure, ε.ζ-Dioxy-dihydropetroselinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Petroselinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* **42**, 1639). — F: 122°.

3. ***Octadecandiol-(9.10)-säuren-(1), ϑ.ι-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäuren, ϑ.ι-Dioxy-stearinsäuren*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

α) ***Inaktive Form der hochschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 168 g Ölsäure, gelöst mit 50 g Kaliumhydroxyd in Wasser, mit einer Lösung von 168 g Kaliumpermanganat (im ganzen 4 Liter Wasser) (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 304; LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1315; vgl. GRÖGER, *B.* **18**, 1268; **22**, 620). Nimmt man die Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von nur 1 Äquivalent Alkali vor, so entsteht außer ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure und anderen Produkten auch eine Oxyketostearinsäure $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (F: 63—64°) (HOLDE, MARCUSSON, *B.* **36**, 2658). Bei der Behandlung von 18 g Elaidinsäure mit 20 g konz. Schwefelsäure und 22 g Ammoniumpersulfat (ALBITZKI, *B.* **33**, 2910; *Ж.* **34**, 812; *C.* **1903** I, 319; *J. pr.* [2] **67**, 358). Aus dem Einwirkungsprodukt von unterchloriger Säure auf Ölsäure (Chloroxystearinsäure) durch Einw. von Silberoxyd oder durch folgeweise Behandlung mit Silberacetat und Verseifung mit Barytwasser (A., *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1069) oder durch Erhitzen mit wäßr. Sodalösung unter Druck (IMBERT, Konsortium f. elektrochemische Ind., D. R. P. 208699; *C.* **1909** I, 1520). Aus dem Glycerid der Chloroxystearinsäure, das aus Olivenöl durch Anlagerung von unterchloriger Säure entsteht, durch Einw. von Alkalicarbonat (IMBERT, Konsortium f. elektroch. Ind., D. R. P. 214154; *C.* **1909** II, 1395). Aus dem Einwirkungsprodukt von unterchloriger Säure auf Elaidinsäure (Chloroxystearinsäure) durch Behandlung mit Kalilauge oder Silberoxyd (A., *Ж.* **31**, 76; *C.* **1899** I, 1069). Aus eben dieser

Chloroxystearinsäure durch folgeweise Behandlung mit Silberacetat und Verseifung mit Barytwasser, neben der niedrigschmelzenden $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure (A., Ж. **31**, 76; *C.* **1899** I, 1069). Aus dem Einwirkungsprodukt von unterchloriger Säure auf Isoölsäure durch Behandlung mit Kalilauge (A., Ж. **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068). Aus der Glycidsäure $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH\cdot CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (F: 57—60°) (Syst. No. 2572) (welche aus Elaidinsäure oder aus Isoölsäure durch Einw. von unterchloriger Säure und nachfolgende Behandlung mit Barytwasser entsteht), durch Kalilauge oder verdünnte Schwefelsäure (A., Ж. **31**, 76; *C.* **1899** I, 1069). Beim Kochen der Oxycarbonsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (S. **389**), welche aus Ölsäuredibromid bei der Einw. von Silberoxyd entsteht, mit Kalilauge (OVERBECK, *A.* **140**, 72).

Krystallblätter (aus Alkohol). F: 136,5° (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 305), 134° (EDMED, *Soc.* **73**, 630), 131,5—132° (korr.) (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1315); erstarrt bei 122—119° (A. S., *J. pr.* [2] **33**, 305). Es enthalten 100 Tle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 19° 0,59 Tle., in absolutem Äther bei 18° 0,19 Tle. (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] **40**, 244); leicht löslich in heißem Alkohol (OVERBECK). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428.

Die inaktive hochschmelzende $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure kann durch Krystallisation des Strychninsalzes in d- und l-Dioxy-stearinsäure zerlegt werden; das Salz der l-Säure ist in Alkohol viel weniger löslich als das der d-Säure (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 1053).

Die inaktive hochschmelzende $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung einer bei 77—79° schmelzenden Glycidsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (Syst. No. 2572) (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 313; vgl. LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1315). Gibt beim Schmelzen mit KOH bei niedriger Temperatur Pelargonsäure, Azelainsäure, eine zweibasische Säure $C_{18}H_{34}O_5$ und die Glycidsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (F: 78,5—79°) (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1315). Wird durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu Pelargonsäure, Azelainsäure und Oxalsäure oxydiert (EDMED, *Soc.* **73**, 630); SPIRIDONOW (*J. pr.* [2] **40**, 248) erhielt hierbei Caprylsäure, Korksäure und Azelainsäure; nimmt man die Oxydation bei Gegenwart von nur 1 Äquiv. Alkali vor, so werden nur etwa 5% der $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure oxydiert, und zwar hauptsächlich zu $\vartheta.\iota$-Diketo-stearinsäure (HOLDE, MARCUSSON, *B.* **36**, 2661). $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure liefert beim Erhitzen mit Phosphortrijodid und Wasser ι-Jod-stearinsäure (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 308). Gibt bei Einw. von gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure ein Gemisch von Dibromstearinsäuren, aus dem durch Entbromung mit Zink und Salzsäure Ölsäure und Elaidinsäure gebildet werden (ALBITZKI, *J. pr.* [2] **67**, 290). Liefert bei Einw. von HBr in Eisessig ein öliges Produkt von der Zusammensetzung einer Acetoxy-brom-stearinsäure, das bei der Verseifung mit wäßr. Kalilauge die niedrigschmelzende $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure gibt (A., *J. pr.* [2] **67**, 295). Gibt beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ ι-Keto-stearinsäure; die gleiche Säure entsteht beim Erhitzen des Calciumsalzes oder besser des Zinksalzes der Dioxystearinsäure (N. SAIZEW, A. SAIZEW, Ж. **35**, 1193; *C.* **1904** I, 1331; *J. pr.* [2] **71**, 422).

$NaC_{18}H_{35}O_4$. Krystallinisch (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 305). — $KC_{18}H_{35}O_4$. Krystallaggregate (A. SAI.). — $AgC_{18}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Alkohol (OVERBECK, *A.* **140**, 74; A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 307). — $Ca(C_{18}H_{35}O_4)_2 + H_2O$. Blätter (aus verdünnterem Alkohol (OV.; LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1316). — $Ba(C_{18}H_{35}O_4)_2$. Körniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (OV.). — $Zn(C_{18}H_{35}O_4)_2$. Niederschlag (A. SAI.).

$\vartheta.\iota$-Diacetoxy-stearinsäure $C_{22}H_{40}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-stündigem Erhitzen von $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] **40**, 245). — Sirup. Löslich in Alkohol und Äther.

$\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure-methylester $C_{19}H_{38}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] **40**, 245). — Blättchen. F: 105—106,5°. Es enthalten 100 Tle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 18,5° 3,34 Tle., in absolutem Äther bei 19° 1,03 Tle.

$\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure-äthylester $C_{20}H_{40}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] **40**, 244). — Blättchen. F: 98,8—100°. Es enthalten 100 Tle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 18° 4,72 Tle., in absolutem Äther bei 18° 1,75 Tle.

β) ***Rechtsdrehende Form der hochschmelzenden $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *Darst.* Man kocht inaktives $\vartheta.\iota$-dioxy-stearinsaures Kalium $^1/_2$ Stunde lang in absolut alkoholischer Lösung (auf 10 g Dioxystearinsäure 150 ccm Alkohol) mit Strychninsulfat. Aus dem Filtrat krystallisiert das Strychninsalz der linksdrehenden Form der $\vartheta.\iota$-Dioxystearinsäure aus; aus der eingedampften Lauge gewinnt man das Salz der rechtsdrehenden Form. Die Strychninsalze zerlegt man in alkoholischer Lösung mit konz. Salzsäure (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 1053).

Äthylester $C_{20}H_{40}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 1054). — Blättchen. F: 98—99°. $[\alpha]_D$: +1,6° (1,2584 g in 30 ccm Alkohol von 90%).

γ) ***Linksdrehende Form der hochschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *Darst.* Siehe rechtsdrehende Form der hochschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure.

Äthylester $C_{20}H_{40}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 1054). — Blättchen. F: 98—99°. $[\alpha]_D$: —2,1° (1,2536 g in 30 ccm Alkohol von 90%).

b) ***Niedrigschmelzende ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (inaktive Form). *V.* In sterilen Böden (SCHREINER, SHOREY, *Am. Soc.* **30**, 1599). — *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Elaidinsäure mit Kaliumpermanganatlösung (SAIZEW, *J. pr.* [2] **33**, 315). Aus dem Einwirkungsprodukt von unterchloriger Säure auf Elaidinsäure (Chloroxystearinsäure) durch folgeweise Behandlung mit Silberacetat und Verseifung mit Barytwasser, neben der hochschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure (ALBITZKI, Ж. **31**, 76; *C.* **1899** I, 1069). Bei der Behandlung von 18 g Ölsäure mit 20 g Schwefelsäure und 22 g Ammoniumpersulfat (A., *B.* **33**, 2910; Ж. **34**, 814; *C.* **1903** I, 319; *J. pr.* [2] **67**, 362). Aus dem Einwirkungsprodukt von unterchloriger Säure auf Ölsäure (Chloroxystearinsäure) direkt durch Behandlung mit Kalilauge oder indirekt durch Überführung mit Barytwasser in eine nicht krystallisiert erhaltene Glycidsäure und Aufspaltung der letzteren mit Kali oder Schwefelsäure (A., Ж. **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068). Aus der hochschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure durch Behandlung mit Bromwasserstoff und Eisessig und Verseifung des entstandenen Produktes (Acetoxybromstearinsäure) mit wäßr. Kalilauge (A., *J. pr.* [2] **67**, 295). — Sternförmig angeordnete Platten oder Blättchen (aus Wasser). F: 99—100° (SAI.), 98—99° (SCH., SH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Äther (SCH., SH.). 100 Tle. Alkohol von 99,5 Vol.-Prozent lösen bei 18° 3,64 Tle. (A., *J. pr.* [2] **67**, 363; vgl. Ж. **34**, 810; *C.* **1903** I, 319). — Wird durch alkalische Permanganatlösung leichter als die stereoisomere Säure zu Pelargonsäure, Azelainsäure und Oxalsäure oxydiert (EDMED, *Soc.* **73**, 630). Wirkt giftig auf Weizensämlinge (SCH., SH.). — $NaC_{18}H_{35}O_4$. Krystalle (aus Alkohol) (SAI., *J. pr.* [2] **33**, 316). — $AgC_{18}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag (SAI.). — Calciumsalz. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (SCH., SH.). — Bariumsalz.

c) ***Derivat einer ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure, dessen sterische Zugehörigkeit unbestimmt ist.***

λ-Brom-ϑ.ι-dioxy-stearinsäure $C_{18}H_{35}O_4Br = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus der λ-Brom-ölsäure durch Oxydation ihres Kaliumsalzes mit 1½%iger Kaliumpermanganatlösung (GRÜN, *B.* **39**, 4407). — Dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Calciumjodid auf 100° ein Jodderivat, das bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Alkohol Stearinsäure gibt.

4. ***Octadecandiol-(9.12)-säuren-(1), ϑ.λ-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäuren, ϑ.λ-Dioxy-stearinsäuren*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form der ϑ.λ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1 Mol.-Gew. Ricinolsäure mit 3 Mol.-Gew. höchst konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10° umsetzt und das Gemisch der Reaktionsprodukte mit alkoholischer Kalilauge kocht (GRÜN, *B.* **39**, 4406). — Mattweißes Krystallpulver. F: 90° (unkorr.). Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D$: + 6,45° in absolutem Alkohol (p = 4,3). — Gibt in absolut alkoholischer Lösung, besonders beim Erwärmen auf 130—140°, die inaktive ϑ.λ-Dioxy-stearinsäure vom Schmelzpunkt 69,5°.

Diacetat, ϑ.λ-Diacetoxy-stearinsäure $C_{22}H_{40}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus der rechtsdrehenden ϑ.λ-Dioxy-stearinsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GRÜN, *B.* **39**, 4406). — Hellgelbe Flüssigkeit. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ist schwach rechtsdrehend. — Spaltet beim Erhitzen leicht Essigsäure ab.

b) ***Inaktive Form der ϑ.λ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1 Mol.-Gew. Ricinolsäure und 3 Mol.-Gew. höchst konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10° umsetzt und das Gemisch der Reaktionsprodukte mit alkoholischer Kalilauge kocht (GRÜN, *B.* **39**, 4405). — Sphärische Kryställchen. F: 69,5° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroin. Optisch inaktiv (G.). — Reduziert in Eisessig-Lösung in der Kälte Chromsäure (G.). Verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° im Kohlendioxydstrom

in Dioxystearoyl-dioxystearinsäure $(HO)_2C_{17}H_{33}\cdot CO\cdot O\cdot C_{17}H_{33}(OH)\cdot CO_2H$ und das Lactid der Dioxy-stearinsäure $C_{17}H_{33}(OH)<\frac{O\cdot CO}{CO\cdot O}>C_{17}H_{33}(OH)$ (?) (G., WETTERKAMP, *C.* **1909** II, 1422). — Kaliumsalz. Nädelchen. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). — $Ba(C_{18}H_{35}O_4)_2$. Undeutliche Kryställchen. Unlöslich in Wasser und Äther, bei Gegenwart von freier Säure leicht löslich in Alkohol (G.).

Diacetat, ϑ.λ-Diacetoxy-stearinsäure $C_{22}H_{40}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven ϑ.λ-Dioxy-stearinsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GRÜN, *B.* **39**, 4405). — Hellgelbes leichtflüssiges Öl. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Erhitzen leicht Essigsäure ab.

Dischwefelsäureester $C_{18}H_{36}O_{10}S_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver ϑ.λ-Dioxy-stearinsäure und Chlorsulfonsäure in Äther (GRÜN, WETTERKAMP, *C.* **1909** II, 1422). — Hellgelbe Flüssigkeit. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Verwandelt sich beim Kochen seiner wäßr. Lösung zunächst in Dioxystearoyl-dioxystearinsäure und sodann in das Lactid der Dioxystearinsäure.

5. ***Octadecandiol-(10.11)-säure-(1), ι.κ-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäure, ι.κ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$[1]. *B.* Bei der Oxydation von 40 g Isoölsäure, gelöst mit 20 g Kaliumhydroxyd in 1000 g Wasser, mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1500 g Wasser (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] **37**, 282). Aus ι.κ-Dibrom-stearinsäure (Isoölsäuredibromid) (Bd. II, S. 386) mit Silberoxyd in der Wärme (M. S., C. S., A. S., *J. pr.* [2] **37**, 275). — Krystallpulver (aus Äther und Alkohol). F: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird von Jodwasserstoffsäure in eine Jodstearinsäure übergeführt, welche von Zink und Salzsäure zu Stearinsäure reduziert wird. — $NaC_{18}H_{35}O_4$. — $AgC_{18}H_{35}O_4$. Niederschlag. — $Ca(C_{18}H_{35}O_4)_2$. Niederschlag.

6. ***Octadecandiol-(12.13)-säure-(1), λ.μ-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäure, λ.μ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei der Oxydation des Gemisches der Fettsäuren des Leberfettes mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (HARTLEY, *C.* **1909** II, 922). — Prismen (aus heißem 70%igem Alkohol oder aus heißem Wasser). F: 129,5°. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, leicht löslich in Chloroform und heißem Wasser. — Bei der Oxydation entstehen Capronsäure und Dodekandisäure.

7. ***Octadecandiol-(12.x)-säure-(1), λ.x-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäure, λ.x-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = (HO)_2C_{17}H_{33}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1 Mol.-Gew. d-Ricinolsäure mit 3 Mol.-Gew. höchst konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10° umsetzt und das Gemisch der Reaktionsprodukte mit alkoholischer Kalilauge kocht (GRÜN, *B.* **39**, 4403; *B.* **42**, 3763). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 126°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Äther. — Die alkoholische Lösung reagiert sauer. Verwandelt sich bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in eine sirupöse Masse.

8. ***Octadecandiol-(12.x)-säure-(1), λ.x-Dioxy-heptadecan-α-carbonsäure, λ.x-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = (HO)_2C_{17}H_{33}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1 Mol.-Gew. Ricinolsäure mit 3 Mol.-Gew. höchst konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10° umsetzt und das Gemisch der Reaktionsprodukte mit alkoholischer Kalilauge kocht (GRÜN, *B.* **39**, 4407; *B.* **42**, 3760; vgl. auch CHONOWSKI, *B.* **42**, 3353). — Schneekrystallähnliche Aggregate (aus Alkohol). F: 108°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. Optisch inaktiv.

9. ***Dioxystearinsäure aus Ricinusöl*** $C_{18}H_{36}O_4 = (HO)_2C_{17}H_{33}\cdot CO_2H$. *V.* In kleiner Menge im Ricinusöl (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 238; HALLER, *C. r.* **144**, 465). — *Darst.* aus Ricinusöl: H. MEYER, *Ar.* **235**, 185. — F: 141—143° (J.). Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, wenig löslich in kaltem Alkohol (J.). — Kann durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° und darauf folgende Behandlung mit Zink und Essigsäure in Stearinsäure übergeführt werden (J.). — $NaC_{18}H_{35}O_4$ (bei 120°). Nadeln (J.).

---

[1]) Die oben angegebene Konstitution ergibt sich aus der Strukturformel $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ der Isoölsäure (Bd. II, S. 471), welche schon von SHUKOW, SCHESTAKOW (*J. pr.* [2] **67**, 417; Ж. **35**, 17) wahrscheinlich gemacht und nach dem für dieses Handbuch geltenden Literaturschlußtermin von JEGÓROW (*J. pr.* [2] **86**, 539) bewiesen wurde.

Methylester $C_{19}H_{38}O_4 = (HO)_2C_{17}H_{33}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol und etwas Schwefelsäure (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 239). — Blättchen. F: 106—108°.

Äthylester $C_{20}H_{40}O_4 = (HO)_2C_{17}H_{33}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Kochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (JUILLARD, *Bl.* [3] **13**, 239). — Blättchen. F: 104—106°.

15. Dioxy-dihydrogadoleinsäure, Dioxygadinsäure $C_{20}H_{40}O_4 = (HO)_2C_{19}H_{37}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Gadoleinsäure (Bd. II, S. 472) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in kalter alkalischer Lösung (BULL, *B.* **39**, 3574). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127,5—128°.

16. Dokosandiol-(13.14)-säuren-(1), μ.ν-Dioxy-heneikosan-α-carbonsäuren, μ.ν-Dioxy-behensäuren $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende μ.ν-Dioxy-behensäure $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus 30 g Erucasäure, gelöst in 36 ccm Kalilauge (D: 1,27) und 2 Liter Wasser, bei 10 Minuten langer Einw. von 2 Liter $1^1/_2$%iger Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* **9**, 948; URWANZOW, *J. pr.* [2] **39**, 335; ALBITZKI, *B.* **33**, 2910). Aus 22 g Brassidinsäure bei der Einw. von 20 g Schwefelsäure und 22 g Ammoniumpersulfat (A., *B.* **33**, 2910; Ж. **34**, 817; *C.* **1903** I, 319; *J. pr.* [2] **67**, 365). Aus der bei 42—43° schmelzenden μ.ν-Dibrom-behensäure (Erucasäuredibromid) (Bd. II, S. 392) mit feuchtem Silberoxyd, neben der Oxycarbonsäure $C_{22}H_{42}O_3$ (S. 389) (HAUSSKNECHT, *A.* **143**, 51). Bei der Einw. siedender Kalilauge auf die Oxycarbonsäure $C_{22}H_{42}O_3$ (S. 389), welche aus Erucasäuredibromid und feuchtem Silberoxyd entsteht (HAUSSKNECHT, *A.* **143**, 53). Aus Chloroxybehensäure (erhalten durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Chlor auf 1 Mol.-Gew. brassidinsaures Natrium) mit überschüssigem Kaliumhydroxyd im Druckrohr bei 170° (WARMBRUNN, STUTZER, *B.* **36**, 3605; vgl. A., Ж. **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068). Aus der Glycidsäure $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot\underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot CH}\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ (F: 71°) (Syst. No. 2572), welche man aus Chloroxybehensäure oder Bromoxybehensäure (aus Brassidinsäure) durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in alkoholischer oder wäßr. Lösung erhält, durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge im Druckrohr auf 170° (W., ST.). Aus der niedrig schmelzenden μ.ν-Dioxy-behensäure (s. u.) durch Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessig und Verseifung des entstehenden Produkts (Acetoxy-brom-behensäure) mit wäßr. Kalilauge (A., *J. pr.* [2] **67**, 298). — Tafeln (aus Alkohol). F: 132—133° (HAZ., G.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Chloroform, Eisessig und Benzol (HAZ., G.). 100 Tle. Alkohol von 99,5% Tralles lösen bei 18° 0,12 Tle. (A., Ж. **34**, 817; *C.* **1903** I, 320; *J. pr.* [2] **67**, 366). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 3230,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **42**, 382). — Läßt sich durch Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessig und Verseifung des entstehenden öligen Produktes (Acetoxy-brom-behensäure) mit wäßr. Kalilauge in die niedrigschmelzende μ.ν-Dioxy-behensäure überführen (A., *J. pr.* [2] **67**, 295). — $NaC_{22}H_{43}O_4$. Krystallkörner. F: 205°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (HAUSSKNECHT, *A.* **143**, 54). — $Cu(C_{22}H_{43}O_4)_2$ (bei 100°) (URWANZOW, *J. pr.* [2] **39**, 337). — $AgC_{22}H_{43}O_4$ (U.). — $Ca(C_{22}H_{43}O_4)_2$ (bei 100°) (U.). — $Ba(C_{22}H_{43}O_4)_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (HAUSSKNECHT). — $Zn(C_{22}H_{43}O_4)_2$ (bei 100°) (U.).

b) Niedrigschmelzende μ.ν-Dioxy-behensäure „Isodioxybehensäure" $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Brassidinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 80° (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* **10**, 196; SCHUKOWSKI, Ж. **24**, 501; *J. pr.* [2] **50**, 70; ALBITZKI, *B.* **33**, 2910). Aus 22 g Erucasäure bei der Einw. von 20 g Schwefelsäure und 22 g Ammoniumpersulfat (A., *B.* **33**, 2910; Ж. **34**, 816; *C.* **1903** I, 319; *J. pr.* [2] **67**, 364). Aus Chloroxybehensäure (erhalten durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Chlor auf 1 Mol.-Gew. erucasaures Natrium) mit überschüssigem Kaliumhydroxyd im Druckrohr bei 170° (WARMBRUNN, STUTZER, *B.* **36**, 3605; vgl. A., Ж. **31**, 76; *C.* **1899** I, 1068). Aus der Glycidsäure $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot\underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot CH}\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ (F: 64°) (Syst. No. 2572), welche man aus Chloroxybehensäure oder Bromoxybehensäure (aus Erucasäure) durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in alkoholischer oder wäßr. Lösung erhält, durch Erhitzen mit Kalilauge (W., ST.). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol oder Äther). F: 99—100° (SCH.). Unlöslich in Wasser und Petroläther (G., H.). 100 Tle. Alkohol von 99,5% Tralles lösen bei 17° 0,86 Tle. (A., Ж. **34**, 816; *C.* **1903** I, 319), 0,87—0,89 Tle. (A., *J. pr.* [2] **67**, 364). Ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in heißem Alkohol (G., H.). — Gibt bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig ein Produkt (Acetoxy-brom-behensäure ?), das bei der Verseifung mit wäßr. Alkalilauge die hochschmel-

zende μ.ν-Dioxy-behensäure liefert (A., *J. pr.* [2] **67**, 298). — $NaC_{22}H_{43}O_4$ (bei 100°). Nadeln (SCH.). — $AgC_{22}H_{43}O_4$. Niederschlag (SCH.).

c) Dokosandiol-(13.14)-säure-(1) aus Isoerucasäure[1]) $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 40 g Isoerucasäure (Bd. II, S. 476), gelöst mittels 40 g Kaliumhydroxyds in 2 Liter Wasser, mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ (ALEXANDROW, N. SAIZEW, Ж. **24**, 490; S., *J. pr.* [2] **50**, 66). — F: 87—89° (S.), 86—88° (A., S.). — $NaC_{22}H_{43}O_4$ (bei 100°) (A., S.). — $AgC_{22}H_{43}O_4$ (A., S.).

d) Derivat einer μ.ν-Dioxy-behensäure. μ- oder ν-Brom-μ.ν-dioxy-behensäure $C_{22}H_{43}O_4Br = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CBr(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CBr(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 318.

17. Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4 = (HO)_2C_{29}H_{57}\cdot CO_2H$. *V.* An Alkohole gebunden im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* **28**, 3133; *B.* **29**, 1474). — *Darst.*: D., L., *B.* **29**, 1475. — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Äther und in warmem Benzol, in letzterem anscheinend unter Abspaltung von Wasser. Schmilzt bei 104—105°, dabei in das Lacton (Syst. No. 2506) übergehend. Dieses entsteht auch schon beim Kochen mit säurehaltigem Wasser.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Buten-(2)-diol-(2.3)-säure-(1) $C_4H_6O_4 = CH_3\cdot C(OH):C(OH)\cdot CO_2H$.

Verbindung $C_{12}H_{18}O_6S = CH_3\cdot C(OH):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\cdot CH_3$. Die beiden desmotropen Thiobisacetessigsäureäthylester $CH_3\cdot C(OH):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\cdot CH_3$ und $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ sind Syst. No. 318 behandelt.

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_5$.

1. ***Butantriol-(2.3.4)-säuren-(1), α.β.γ-Trioxy-propan-α-carbonsäuren, α.β.γ-Trioxy-buttersäuren*** $C_4H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Erythronsäuren*** $C_4H_8O_5 =$

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***Linksdrehende Erythronsäure, d-Erythronsäure*** (Konfiguration der d-Glykose entsprechend, s. oben Formel I; vgl. RUFF, *B.* **32**, 3673). — *B.* Entsteht neben Ameisensäure und Glykolsäure beim Behandeln von d-Fructose in siedender wäßr. Lösung mit Quecksilberoxyd und Bariumhydroxyd (BÖRNSTEIN, HERZFELD, *B.* **18**, 3354). Entsteht auch neben Ameisensäure und Glykolsäure, wenn eine Lösung von d-Fructose im Laufe einiger Wochen mit Brom in geringen Anteilen versetzt wird, bis die Absorption beendet ist (HERZFELD, WINTER, *B.* **19**, 390; H., *A.* **244**, 291). Aus d-Glykoson (Bd. I, S. 932) durch Oxydation mit Brom in wäßr. Lösung bei 40° (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **81**, 671). Durch 10-stündiges Kochen von d-Glykosaminsulfat mit Barytwasser (ORGLER, NEUBERG, *H.* **37**, 423). Aus d-Galaktose bei der Einw. FEHLINGscher Lösung (neben anderen Säuren) in sehr geringer Menge (ANDERSON, *Am.* **42**, 402, 428, 431). Aus d-Erythrose bezw. dem aus d-arabonsaurem Calcium und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Rohprodukt durch Brom und Wasser bei 12-stündigem Stehen (RUFF, *B.* **32**, 3678). — Sirup. In wäßr. Lösung stark linksdrehend

[1]) Die Beziehung zu der hochschmelzenden und niedrigschmelzenden μ.ν-Dioxy-behensäure ist unaufgeklärt.

(R.). — Beim Eindampfen der Lösung entsteht das Lacton (Syst. No. 2527) (R.). Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Buttersäure (M., C.). — $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Körnige Fällung (R.; M., C.). $[\alpha]_D^{20}$: + 8,2° (in Wasser; c = 9,032) (R.). — $Ba(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallpulver (B., H.; R.; M., C.). — $PbC_4H_6O_5$. Weiße Fällung (M., C.).

Äthylester $C_6H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — $2C_6H_{12}O_5 + CaCl_2$. *B.* Entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch des d-erythronsauren Calciums mit absolutem Alkohol (Herzfeld, Winter, *B.* **19**, 391; H., *A.* **244**, 294). Krystallinischer Niederschlag.

β) ***Rechtsdrehende Erythronsäure, l-Erythronsäure*** (Konfiguration der l-Glykose entsprechend, s. S. 411 Formel II). — *B.* Durch Oxydation der l-Erythrose mit Brom (Ruff, *B.* **34**. 1369). — Nur in Lösung beständig. Stark rechtsdrehend. Geht leicht in das Lacton über.

γ) ***Inaktive Erythronsäure, dl-Erythronsäure*** (Formel I + Formel II). *B.* Bei der Einw. rauchender Salpetersäure auf eine erwärmte, konz. Lösung von Erythrit, neben anderen Produkten (Lamparter, *A.* **134**, 260; Sell, *Z.* **1866**, 13; vgl. Ruff, *B.* **34**, 1364). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. der Luft auf wäßr. Erythritlösung bei Gegenwart von Platinmohr (Sell). Durch Oxydation von Mannit mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, neben Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure u. a. Produkten (Iwig, Hecht, *B.* **19**, 469, 1562). Aus l-Arabinose, d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (neben anderen Säuren) (Nef, *A.* **335**, 330; **357**, 214, 233). — Zur *Darst.* aus Erythrit und verdünnter Salpetersäure vgl.: Morrell, Crofts, *Soc.* **81**, 674; Nef, *A.* **357**, 248. — Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.; I., H.). Die konz. wäßr. Lösung geht durch Eindampfen bei 100° unter 15 mm Druck in das zugehörige Lacton (Syst. No. 2527) über (Nef, *A.* **357**, 248). Wird als Lacton (Syst. No. 2527) durch Erwärmen mit Salpetersäure zu Mesoweinsäure oxydiert (Anderson, *Am.* **42**, 429). — Nachweis: Denigès, *A. ch.* [8] **18**, 183. — $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (Iwig, Hecht). — $CaC_4H_6O_5$ (bei 120°) (I., H.). — $Ba(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$ (I., H.). — $BaC_4H_6O_5 + 2H_2O$. Wird bei 130° wasserfrei (I., H.).

b) ***Threonsäuren*** $C_4H_8O_5$ =

```
              OH H                      H  OH
   I. HO·CH2·C——C·CO2H  und  II. HO·CH2·C——C·CO2H.
              H  OH                     OH H
```

α) ***l-Threonsäure*** (Konfiguration der l-Weinsäure entsprechend, s. Formel II). *B.* Aus d-Galaktose bei der Einw. Fehlingscher Lösung (neben anderen Säuren) (Anderson, *Am.* **42**, 402, 424). — Wird als Lacton (Syst. No. 2527) durch warme Salpetersäure fast quantitativ zu l-Weinsäure oxydiert (A., *Am.* **42**, 425).

β) ***Inaktive Threonsäure, dl-Threonsäure*** (Formel I + Formel II). *B.* Aus l-Arabinose, d-Mannose, d-Glykose und d-Fructose bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (neben anderen Säuren) (Nef, *A.* **357**, 233).

c) ***Derivat einer inaktiven α.β.γ-Trioxy-buttersäure von ungewisser Konfiguration.***

α.β-Dioxy-γ-äthoxy-buttersäure $C_6H_{12}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Äthoxy-crotonsäure durch Oxydation mit Bariumpermanganat (Lespieau, *C. r.* **140**, 724; *Bl.* [3] **33**, 469). — Krystalle. F: 90—92°.

2. ***2-Methylol-propandiol-(2.3)-säure-(1), α.β.γ-Trioxy-propan-β-carbonsäure, α.β.β'-Trioxy-isobuttersäure*** $C_4H_8O_5 = (HO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *Darst.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 24-stündiger Einw. von 30 g wäßr. Blausäure auf 250 g wäßr. Glyceroselösung (deren Reduktionsvermögen 50 g Glykose entspricht) erst bei 50°, dann bei 60°; man dampft das Produkt im Vakuum auf 150 ccm ein, leitet dann unter starker Kühlung Chlorwasserstoff ein und läßt erst 12 Stunden bei 0°, dann noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann verdunstet man das Gemisch im Vakuum auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in 1 Liter Wasser und kocht ihn mit der heißen, konz. Lösung von 450 g krystallisiertem Barythydrat; das gefällte Bariumsalz wird durch überschüssige warme Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat durch genaues Ausfällen mit Barytwasser von der Schwefelsäure befreit und die freie Säure heiß mit Calciumcarbonat neutralisiert. Das durch Eindampfen gewonnene Calciumsalz zerlegt man durch die berechnete Menge Oxalsäure (E.

FISCHER, TAFEL, *B.* **22**, 106). — Feine Prismen (aus Alkohol). F: 116°. Sehr leicht löslich in Wasser, viel schwerer in absolutem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu einem Gemenge jodhaltiger Säuren (darunter eine Dijodisobuttersäure) reduziert, das bei weiterer Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Isobuttersäure ergibt. — $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in der gleichen Menge heißen Wassers. — $BaC_4H_6O_5$ (im Vakuum getrocknet). Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Wird durch Kochen mit Wasser teilweise zersetzt. — $Pb(C_4H_7O_5)_2 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

2. Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_5$.

1. ***Pentantriol-(2.3.4)-säuren-(1), α.β.γ-Trioxy-butan-α-carbonsäuren, α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäuren*** $C_5H_{10}O_5 = CH_3 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO_2H$.

a) ***α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäure aus akt. Methyltetrose*** (Bd. I, S. 856). *B.* Aus dem (durch Oxydation von akt. Methyltetrose mit Brom erhältlichen) akt. Lacton $CH_3 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot OH$ / O——CO (Syst. No. 2527) durch Kochen mit den Carbonaten des Kupfers, Calciums, Bariums oder Cadmiums (RUFF, *B.* **35**, 2366). — $Ba(C_5H_9O_5)_2$. Krystallinisch.

b) ***Inaktive α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäure aus β-Angelicalacton.*** *B.* Aus Dioxyvalerolacton (Syst. No. 2527) (erhalten durch Oxydation des Lactons $CH_3 \cdot CH \cdot CH{:}CH$ / O——CO (Syst. No. 2460) mit Kaliumpermanganat) beim Erwärmen mit Barytwasser (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 194). — Bariumsalz. Allmählich fest werdender Sirup. Leicht löslich in Wasser. Gibt in konz. Lösung mit Silbernitrat keine Fällung.

2. ***Pentantriol-(3.4.5)-säure-(1), β.γ.δ-Trioxy-butan-α-carbonsäure, β.γ.δ-Trioxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Tl. Pentantriol-(3.4.5)-al-(1) (Bd. I, S. 857), 5 Tln. Wasser und 1,3 Tln. Brom (KILIANI, NAEGELL, *B.* **35**, 3533; KILIANI, LOEFFLER, *B.* **38**, 2669). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor γ-Valerolacton und eine Säure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ (?).

3. Hexantriol-(3.4.5)-säure-(1), β.γ.δ-Trioxy-pentan-α-carbonsäure, β.γ.δ-Trioxy-n-capronsäure, Digitoxonsäure $C_6H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

B. Bei der Oxydation einer Lösung von 1 Tl. Digitoxose (Bd. I, S. 857) in 5 Tln. Wasser durch 1 Tl. Brom (KILIANI, *B.* **38**, 4041). Das Silbersalz entsteht aus dem Digitoxonsäurelacton $C_6H_{10}O_4$ (Syst. No. 2527), Silberoxyd und Wasser (KILIANI, *B.* **42**, 2610). — Sirup. — Die Oxydation mit Salpetersäure führt zu optisch aktiver α.β-Dioxy-glutarsäure (K., *B.* **38**, 4042). Zur Identifizierung der Digitoxonsäure eignet sich das Phenylhydrazid vom Schmelzpunkt 123° (K., *B.* **41**, 656). — Natriumsalz. Amorph (K., *B.* **42**, 2611). — Kaliumsalz. Tafeln (K., *B.* **42**, 2610). — Silbersalz. Rhomben. Sehr zersetzlich (K., *B.* **42**, 2610). — $Ca(C_6H_{11}O_5)_2$. Amorph (K., *B.* **38**, 4042). — Bariumsalz. Amorph (K., *B.* **42**, 2611). — Bleisalz. Krystallwarzen (K., *B.* **42**, 2610).

4. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_5$.

1. ***4-Methylsäure-heptantriol-(2.4.6), β.δ.ζ-Trioxy-heptan-δ-carbonsäure, Bis-[β-oxy-propyl]-glykolsäure*** $C_8H_{16}O_5 = [CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2C(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. ihr Lacton $C_8H_{14}O_4$ (Syst. No. 2527) entsteht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf α-Oxy-diallylessigsäure (S. **390**). Aus dem Lacton erhält man durch Baryt das Bariumsalz der Säure $C_8H_{16}O_5$ (BULITSCH, *J. pr.* [2] **39**, 91, 93). — $Ba(C_8H_{15}O_5)_2$. Gelblichweiße amorphe Masse.

2. ***2-Methyl-heptantriol-(4.5.6)-säure-(7), α.β.γ-Trioxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure, α.β.γ-Trioxy-ε-methyl-önanthsäure, α.β.γ-Trioxy-γ-isobutyl-buttersäure*** $C_8H_{16}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus α.β-Dioxy-γ-isobutyl-butyrolacton (Syst. No. 2527) bei ³/₄-stündigem Kochen mit Barytwasser (THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 139). — Die Säure geht, in Freiheit gesetzt, in α.β-Dioxy-γ-isobutyl-butyrolacton über. — $AgC_8H_{15}O_5$. Zersetzlicher amorpher Niederschlag. — Bariumsalz. Krystallinisch.

5. **Hexadecantriol-(10.11.15)-säure-(1), ι.κ.ξ-Trioxy-pentadecan-α-carbonsäure, ι.κ.ξ-Trioxy-palmitinsäure** $C_{16}H_{32}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrolyse von Gummilack; findet sich daher im sog. flüssigen Schellack (ENDEMANN, *C.* **1908** I, 1861; *Z. Ang.* **22**, 676). — Tafeln. Verliert bei 140° 1 Mol. Wasser unter Bildung einer amorphen Anhydroverbindung. — Liefert bei der Oxydation mittels alkalischer $KMnO_4$-Lösung Sebacinsäure und δ-Oxy-n-capronsäure. Bildet ein sehr wenig lösliches Bariumsalz.

6. **Octadecantriol-(9.10.12)-säuren-(1), ϑ.ι.λ-Trioxy-heptadecan-α-carbonsäuren, ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäuren** $C_{18}H_{36}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. Über deren Isomerie vgl. MANGOLD, *M.* **13**, 326; *B.* **27**, 3475.

a) ***Hochschmelzende ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure aus Ricinolsäure.*** *B.* Entsteht, neben doppelt so viel der niedrigschmelzenden Säure (s. unten b), bei der Oxydation der im Ricinusöl enthaltenen flüssigen Säuren durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* **9**, 476; DIJEW, *J. pr.* [2] **39**, 341). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 140° bis 142° (H., G.), 137—140° (D.). Unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Petroläther, schwer löslich in heißem Wasser, in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig (H., G.). 100 Tle. der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 15° 3,10 Tle., 100 Tle. der gesättigten ätherischen Lösung enthalten bei 15° 0,38 Tle. Säure (DIJEW). — Beim Erhitzen auf 115—120° entsteht unter Wasserabspaltung eine Anhydroverbindung $C_{36}H_{68}O_8$ (hellgelbe viscöse Flüssigkeit; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol) (GRÜN, WETTERKAMP, *C.* **1909** II, 1423). Wird durch Jodphosphor und Wasser zu Stearinsäure reduziert (H., G.). — $NaC_{18}H_{35}O_5$ (D.). — $NaC_{18}H_{35}O_5 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser; wird bei 120° wasserfrei (H., G.). — $KC_{18}H_{35}O_5$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (H., G.). — $AgC_{18}H_{35}O_5$ (D.). — $Ca(C_{18}H_{35}O_5)_2$ (bei 100°) (D.). — $Ba(C_{18}H_{35}O_5)_2$ (bei 100°) (D.).

Triacetat $C_{24}H_{42}O_8 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der hochschmelzenden Trioxystearinsäure (aus Ricinolsäure) bei 3-tägigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° (DIJEW, *J. pr.* [2] **39**, 342). — Sirup. Löslich in Äther und Alkohol.

Trisulfat $C_{18}H_{36}O_{14}S_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der hochschmelzenden ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure (aus Ricinolsäure) und Chlorsulfonsäure in Äther (GRÜN, WETTERKAMP, *C.* **1909** II, 1422). — Braune Flüssigkeit, löslich in Wasser. — Verwandelt sich beim Erhitzen in wäßr. Lösung in eine flüssige Verbindung $(HO)_3C_{17}H_{32} \cdot CO \cdot O \cdot C_{17}H_{32}(OH)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{17}H_{32}(OH)_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{19}H_{38}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der hochschmelzenden ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure (aus Ricinolsäure), Methylalkohol und Chlorwasserstoff (DIJEW, *J. pr.* [2] **39**, 344). — Sternförmige Krystallaggregate (aus Äther). F: 110°. 100 Tle. der Lösung in Alkohol von 99,5% enthalten bei 21° 6,95 Tle.; 100 Tle. der Lösung in absolutem Äther enthalten bei 18° 0,818 Tle.

b) ***Niedrigschmelzende ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure aus Ricinolsäure.*** *B.* Entsteht, neben halb so viel hochschmelzender ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure (s. oben a), bei der Oxydation der durch Verseifung des Ricinusöls erhaltenen flüssigen Säuren mit Permanganat in alkalischer Lösung (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* **9**, 476; DIJEW, *J. pr.* [2] **39**, 341, 345). — Nadeln (aus Wasser). F: 110—111° (H., G.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (H., G.). $[\alpha]_D$: —6,25° in Eisessig (c = 10) (WALDEN, *B.* **27**, 3475). — Wird von Jodphosphor und Wasser zu Stearinsäure reduziert (H., G., *M.* **9**, 480; vgl. *M.* **9**, 188). — $NaC_{18}H_{35}O_5$ (bei 100°) (D.). — $AgC_{18}H_{35}O_5$ (D.). — $Ba(C_{18}H_{35}O_5)_2$ (bei 100°) (D.).

c) ***ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure aus Ricinelaidinsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Ricinelaidinsäure durch eine alkalische Permanganatlösung (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* **10**, 198). — Prismen (aus Benzol). F: 114—115°. Schwer löslich in heißem Wasser, Äther, Chloroform und Petroläther, leicht in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Geschwindigkeit der Lactonbildung bei der Itamalsäure $HO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und ihren Homologen: HJELT, *B.* **25**, 3173.

1. Propanoldisäure, Oxymethandicarbonsäure, Oxymalonsäure, Tartronsäure $C_3H_4O_5 = HO \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Übergießen von 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid mit 1 Mol.-Gew. Glyoxylsäure und Kochen des Produktes mit Barytwasser (BÖTTINGER, *B.* **14**, 729). Aus Chlormalonsäurediäthylester beim Verseifen mit überschüssiger Kalilauge (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 222). Aus Brommalonsäure und Silberoxyd (PETRIEW, *Ж.* **10**, 152; *B.* **11**, 416). Bei der Reduktion von Mesoxalsäure mit Natriumamalgam (DEICHSEL, *J. pr.* [1] **93**, 205; *J.* **1864**, 641; *Z.* **1865**, 69). Beim Erhitzen von Bromcyanessigsäure mit Kalilauge (PETRIEW, *Ж.* **10**, 161; *B.* **11**, 416). Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester mit Barytwasser oder Natronlauge (PINNER, *B.* **18**, 753). Aus Mesoxalaldehydsäure $OHC \cdot CO \cdot CO_2H$ in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Alkali (FENTON, *Soc.* **87**, 816). Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure mit Barytwasser bei 30—40° (GRIMAUX, *Bl.* [2] **27**, 440). In kleiner Menge bei der Oxydation von Glycerin in wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat bei 5—6° (CAMPANI, BIZZARI, *G.* **10**, 489; *J.* **1880**, 787; *G.* **12**, 1; *J.* **1882**, 647). Vielleicht auch bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (SADTLER, *B.* **8**, 1456). Aus Nitroweinsäure durch freiwillige Zersetzung beim Stehen in wäßr. Lösung (DESSAIGNES, *A.* **82**, 363; **89**, 339; vgl. DEMOLE, *B.* **10**, 1788), oder beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol (DEMOLE, *B.* **10**, 1789). Aus Dioxyweinsäure beim Erhitzen des Natriumsalzes auf 100 bis 200° oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes (GRUBER, *B.* **12**, 516) oder der freien Säure (FENTON, *Soc.* **73**, 73). Bei der Oxydation von d-Glykose in Gegenwart von etwas Ferrosulfat mit 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* **73**, 469). Bei der Oxydation von d-Fructose mit Wasserstoffsuperoxyd unter denselben Bedingungen (CROSS, BEVAN, SMITH, *Soc.* **73**, 471). — *Darst.* 10 g fein gepulverte Weinsäure werden in ein Gemisch von 30 g Salpetersäure (D: 1,52) und 8 g Phosphorpentoxyd eingetragen und zwei Wochen stehen gelassen (BEHREND, OSTEN, *A.* **343**, 154). Man trägt in eine auf 60—70° erwärmte, 10%ige Lösung von etwas weniger als 5 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd allmählich 1 Mol.-Gew. Trichlormilchsäureester ein, läßt kurze Zeit stehen, säuert dann mit Essigsäure an und fällt die noch warme Lösung mit Bariumchlorid. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und zerlegt ihn mit der theoretischen Menge Schwefelsäure. Die Lösung der freien Säure wird vorsichtig verdunstet und der Rückstand mit warmem Äther ausgezogen (PINNER, *B.* **18**, 754, 2852).

Farblose Prismen (aus Wasser), welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 224). Wird im Exsiccator wasserfrei (Co., Bi., *A.* **209**, 224), desgleichen beim Erwärmen auf 60° (PINNER, *B.* **18**, 756). Die wasserfreie Säure sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen bei 110—120° (Co., Bi., *A.* **209**, 224). Bei weiterem Erhitzen schmilzt sie unter starker Kohlendioxyd-Entwicklung; für den Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt finden sich folgende Angaben: 155° (GRUBER, *B.* **12**, 516; MASSOL, *C. r.* **114**, 422), 158—159° (FENTON, *Soc.* **73**, 74), 183° (BÖTTINGER, *B.* **14**, 729), 184° (PINNER, *B.* **18**, 756), 185° (CAMPANI, BIZZARRI, *G.* **12**, 2; *J.* **1882**, 648; BEHREND, OSTEN, *A.* **343**, 154), 185—187° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 224). Nach PINNER (*B.* **18**, 756) wird der Zersetzungspunkt durch geringe Mengen Feuchtigkeit stark herabgedrückt. Die wasserhaltige Säure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther, die wasserfreie ist auch in Äther leicht löslich (Co., Bi., *A.* **209**, 224). Molekulare Verbrennungswärme der wasserfreien Säure bei konstantem Druck: 165,8 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 304). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° 5×10^{-3} (SKINNER, *Soc.* **73**, 488). Leitfähigkeit von tartronsauren Salzen: TORNER, *Am. Soc.* **24**, 1020. Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] **46**, 803; MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 206). — Tartronsäure zerfällt beim Erhitzen auf 180—190° in CO_2, H_2O und Polyglykolid (DESSAIGNES, *A.* **89**, 339; CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 226). Das saure Ammoniumsalz spaltet sich beim Erhitzen in CO_2, H_2O und Glykolsäureamid (DESSAIGNES, *A.* **89**, 342). Tartronsäure gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosalz Mesoxalsäure (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 71). Wird durch den Harnsäurebacillus zu Kohlensäure oxydiert (ULPIANI, CINGOLANI, *G.* **34** II, 383). — Nachweis: DENIGÈS, *A. ch.* [8] **18**, 180.

$(NH_4)_2C_3H_2O_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt sich bei 100° (PETRIEW, *Ж.* **10**, 154). — $Na_2C_3H_2O_5$ (bei 100°). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 225). — $KC_3H_3O_5 + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 110° (MASSOL, *C. r.* **114**, 423; *Bl.* [3] **7**, 345). — $K_2C_3H_2O_5$. Krystalle (MASS.). — $K_2C_3H_2O_5 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser durch Alkohol gefällt) (PET.). — $Ag_2C_3H_2O_5$. Nadeln (aus kochendem Wasser). Wenig löslich in kochendem Wasser (Co., Bi.). Zersetzt sich anscheinend oberhalb 100° (PET.). — $CaC_3H_2O_5 + H_2O$ (Co., Bi.; PET.). — $CaC_3H_2O_5 + 2^1/_2H_2O$ (?) (PINNER, *B.* **18**, 756). — $BaC_3H_2O_5$ (bei 100°) (PET.). — $BaC_3H_2O_5 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (GRUBER, *B.* **12**, 517). — $BaC_3H_2O_5 + H_2O$. Amorphes Pulver (GRU.). — $BaC_3H_2O_5 + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch. Verliert bei 110° das Krystallwasser (Pi.). — $CdC_3H_2O_5$. Amorph. In Wasser schwer löslich (GRU.). — $(NH_4)AlC_3H_2O_6 + H_2O$ (HANUŠ, QUADRAT, *Z. a. Ch.* **63**, 316). — $PbC_3H_2O_5$ (bei 120°). Krystallinischer Niederschlag. In kochendem Wasser sehr schwer löslich (Co., Bi.). — $Pb_3(C_3HO_5)_2 + 2H_2O$. Kry-

stallinischer Niederschlag (GRU.). — $Mn(C_3H_3O_5)_2$. Krystallographisches: PANTANELLI, *G.* **12**, 4; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 230. Kaum löslich in Alkohol (CAMPANI, BIZZARRI, *G.* **12**, 4; *J.* **1882**, 648).

Äthoxymalonsäure, Äthyläthertartronsäure $C_5H_8O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Erhitzen von Äthoxyoxalessigsäurediäthylester $C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ auf 180—200°; man verseift ihn mit alkoholischer Natronlauge (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 552). — Prismen (aus Petroläther). Schmilzt bei 123—125° und zersetzt sich bei etwa 135° unter Abspaltung von CO_2. Leicht löslich in Wasser, Äther, schwer in Benzol, Ligroin. — $Na_2C_5H_6O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Alkohol aus der Lösung ausgefällt. — $BaC_5H_6O_5$. Pulveriger Niederschlag.

Tartronsäurediäthylester $C_7H_{12}O_5 = HO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus tartronsaurem Calcium mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (M. FREUND, *B.* **17**, 786); ebenso aus tartronsaurem Barium (PINNER, *B.* **18**, 757, 2853). — Flüssig. Kp: 222—225° (P.), 218—219° (F.). Schwerer als Wasser (F.).

Äthoxymalonsäurediäthylester, Äthyläthertartronsäurediäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Siehe Äthyläthertartronsäure. — Kp: 228° (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 552). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat Äthoxy-methyl-malonsäure-diäthylester $C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Liefert beim Erwärmen mit ca. 3 Mol.-Gew. Anilin Äthoxymalonsäuredianilid und Anilinomalonsäuredianilid. Gibt mit Phenylhydrazin Phenylhydrazinomalonsäure-bis-phenylhydrazid.

Acetoxymalonsäurediäthylester, Acetyltartronsäurediäthylester $C_9H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester bei mehrstündigem Erhitzen von (88 g) Brommalonsäurediäthylester mit einer Lösung von (40 g) Kaliumacetat in absolutem Alkohol auf 40—50° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 2997). — Öl. Kp: 235—245°; Kp_{60}: 158—163°. $D_{15}^{19,5}$: 1,131. — Gibt mit Brom Mesoxalsäurediäthylester.

Propanolamidsäure, Tartronsäuremonoamid, Tartronamidsäure $C_3H_5O_4N = HO \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei ca. 20-stündigem Kochen von 30 g feuchtem dialursaurem Natrium (Syst. No. 3637) mit ca. 500 g Wasser; man dampft auf ca. 125 g ein und versetzt unter Kühlung mit der berechneten Menge Schwefelsäure (MENSCHUTKIN, *A.* **182**, 82). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt und zersetzt sich bei ca. 160°. Löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit konz. Barytwasser Glykolsäure, desgleichen bei Einw. von salpetriger Säure in Gegenwart von Salpetersäure. — $KC_3H_4O_4N + H_2O$. Prismen. Gibt bei 150° kein Wasser ab. — $AgC_3H_4O_4N$. Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_3H_4O_4N)_2 + H_2O$. Undeutliche Prismen. In Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bei 100°. — $Pb(C_3H_4O_4N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich.

Propanoldiamid, Tartronsäurediamid, Tartronamid $C_3H_6O_3N_2 = HO \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Tartronsäurediäthylester und konz. wäßr. Ammoniak (M. FREUND, *B.* **17**, 786). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol) (F.); sechsseitige, zu Drüsen vereinigte Blättchen (PINNER, *B.* **18**, 2854). Schmilzt gegen 198° (F.), 195—196° (Zers.) (P.). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (P.).

Thio-bis-[malonsäuredimethylester] $C_{10}H_{14}O_8S = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot S \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Malonsäuredimethylester mit Schwefelchlorür oder Schwefelchlorid auf 70—80° bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben Trithio-bis-[malonsäuredimethylester]; Trennung durch Aceton, in dem die Monothioverbindung viel leichter löslich ist als die Trithioverbindung (WOLFF, OTT, *B.* **36**, 3724). — Krystalle. F: 122°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Aceton. — Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $S[CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2]_2$.

Trithio-bis-[malonsäuredimethylester] $C_{10}H_{14}O_8S_3 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot S_3 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Malonsäuredimethylester mit Schwefelchlorür auf 70—80° bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben Thio-bis-[malonsäuredimethylester] (WOLFF, OTT, *B.* **36**, 3723). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Äther. — Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $S[CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2]_2$.

Thiocyanmalonsäurediäthylester, Rhodanmalonsäurediäthylester $C_8H_{11}O_4NS = NC \cdot S \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlormalonsäurediäthylester und Kaliumrhodanid in alkoholischer Lösung (WHEELER, *Am.* **26**, 350). — Farbloses Öl. Kp_{22-23}: 169—170°. — Gibt beim Eindampfen mit konz. Salzsäure Dioxotetrahydrothiazol $\begin{matrix} S \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$ (Syst. No. 4298).

Dithio-bis-[malonsäurediäthylester] (?) $C_{14}H_{22}O_8S_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot S_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Schwefelchlorür bei Gegenwart von Alu-

miniumchlorid (WOLFF, OTT, *B.* **36**, 3725). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 131°. Löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sonst schwer löslich. Wird durch Alkalien zerstört.

2. Oxy-carbonsäuren $C_4H_6O_5$.

1. ***Butanoldisäuren, α-Oxy-äthan-α.β-dicarbonsäuren, Oxybernsteinsäuren, Äpfelsäuren*** $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***In verdünnter wäßriger Lösung rechtsdrehende Äpfelsäure, d-Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, *B.* **29**, 1378. — *B.* Durch Spaltung der dl-Äpfelsäure mittels Cinchonins (BREMER, *B.* **13**, 352). Durch Verseifung der (aus linksdrehender Brombernsteinsäure und Ammoniak entstehenden) d-β-Malamidsäure (S. **418**) (LUTZ, *C.* **1900** II, 1010; vgl. WALDEN, LUTZ, *B.* **30**, 2797). Wird aus linksdrehender Chlorbernsteinsäure durch Einw. von Alkalien, aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure durch Einw. von Silberoxyd erhalten (WALDEN, *B.* **29**, 136; **30**, 3149; **32**, 1833, 1855). Durch Einw. von salpetriger Säure auf d-Asparagin (PIUTTI, *B.* **19**, 1693; *G.* **17**, 185). Aus d-Weinsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (DESSAIGNES, *A.* **117**, 134; BREMER, *B.* **8**, 862). — *Darst.* Man versetzt die mit Kaliumcarbonatlösung neutralisierte Lösung von 18 g rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure in 150 ccm Wasser mit der Lösung von 30 g Silbernitrat und kocht die ca. 300 ccm betragende Flüssigkeit (mit dem sofort gebildeten Niederschlag) unter Erneuern des verdampfenden Wassers 6 Stunden lang; aus dem mit Natronlauge neutralisierten Filtrat fällt man mit Bleiacetatlösung heiß das Bleisalz der d-Äpfelsäure (W., *B.* **29**, 136).

F: 98—99° (DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1819). Dichte und Viscosität der wäßr. Lösung: DU., TH. Die verdünnte wäßr. Lösung (vgl. bei l-Äpfelsäure, S. 420) zeigt schwache Rechtsdrehung (vgl. BREMER, *B.* **8**, 1594; *Bl.* [2] **25**, 6), die durch Zusatz von alkalischer Uranylsalzlösung stark erhöht wird (vgl. W., *B.* **30**, 3150). $[\alpha]_D$ in Methylalkohol: +2,92° (c = 30) (W., *B.* **29**, 137); $[\alpha]_D$ in Aceton: +5,2° (c = 16) (W., *B.* **29**, 137; vgl. auch W., L., *B.* **30**, 2798). — Die Reaktion mit Phosphorpentachlorid führt zu linksdrehender Chlorbernsteinsäure (W., *B.* **29**, 137, 138).

Saures Ammoniumsalz. Krystalle (BREMER, *B.* **8**, 863). Drehung in wäßr. Lösung: BR., *B.* **13**, 352. — $BaC_4H_4O_5$. Warzenförmige Krusten (WALDEN, LUTZ, *B.* **30**, 2797).

Rechtsdrehende Methoxy-bernsteinsäure, Methyläther-d-äpfelsäure $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Methoxybernsteinsäure (S. 437) mittels Cinchonins; das saure Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Methoxybernsteinsäure ist schwerer löslich als das der linksdrehenden (PURDIE, W. MARSHALL, *Soc.* **63**, 218; P., BOLAM, *Soc.* **67**, 944). Durch Spaltung der inakt. Methoxybernsteinsäure mittels Strychnins; sowohl das neutrale als auch das saure Strychninsalz der linksdrehenden Methoxybernsteinsäure ist schwerer löslich als das entsprechend zusammengesetzte Salz der rechtsdrehenden Methoxybernsteinsäure (P., B., *Soc.* **67**, 946; P., WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 959, 963). — Prismen. F: 88—90° (P., M.). $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: +33,30° (p = 10,8408) (P., M.; P., WALKER, *Soc.* **63**, 239); $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser: +32,59° (c = 24,6520); $[\alpha]_D^{14}$ in Aceton: +58,29° (c = 8,7693); $[\alpha]_D^{14}$ in Essigester: +63,48° (c = 20,5424) (P., B.). — $NH_4C_5H_7O_5$. Krystallinisch. $[\alpha]_D$ in Wasser: +25,86° (c = 6,0640) (P., M.). — Neutrales Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: +12,32° (c = 5,7620) (P., M.). — $KC_5H_7O_5$ (bei 100°). Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 14,35 Tle. $[\alpha]_D^{18,5}$ in Wasser: +23,46° (c = 4,0100) (P., M.). — Neutrales Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{15,5}$ in Wasser: +9,54° (c = 12,162) (P., M.). — $Ag_2C_5H_6O_5$ (P., WI., *Soc.* **67**, 969). — $CaC_5H_6O_5$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 5,41 Tle. In kaltem Wasser löslicher als in heißem. $[\alpha]_D$ in Wasser: —10,10° (c = 5,308) (P., M.). — $BaC_5H_6O_5 + {}^1/_2\,H_2O$ (bei 100°). $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: —14,27° (c = 26,1248), —2,21° (c = 5,7464), +3,16° (c = 1,1492) [c berechnet auf wasserfreies Salz (P., WA., *Soc.* **63**, 238)] (P., M.).

Rechtsdrehende Äthoxy-bernsteinsäure, Äthyläther-d-äpfelsäure $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Äthoxybernsteinsäure (S. 437) mittels Strychnins; am wenigsten löslich von den vier möglichen Strychninsalzen (nämlich saures und neutrales Strychninsalz der rechtsdrehenden und saures und neutrales Strychninsalz der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure) ist das neutrale Strychninsalz der rechtsdrehenden Äthoxybernsteinsäure, während unter den sauren Salzen das Strychninsalz der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure weniger löslich ist als das der rechtsdrehenden (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 961). Auch durch Spaltung der inakt. Äthoxybernsteinsäure mittels Cinchonidins wurde (optisch weniger einheitliche) rechtsdrehende Äthoxybernsteinsäure erhalten (P., WALKER, *Soc.* **63**, 237). Durch Einw. von Penicillium glaucum auf inakt. Äthoxybernsteinsäure gewinnt man rechtsdrehende Äthoxybernsteinsäure, während die linksdrehende Äthoxybernsteinsäure aufgezehrt wird (P., WA., *Soc.* **63**, 230). — Hygroskopische (P., WI.) Prismen. F: (unscharf) 76—80° (P., WA.). $[\alpha]_D^{17}$ in Wasser: +33,19°

(c = 11,1496) (P., WA., *Soc.* **63**, 234, 239), +34,73° (c = 22,5865) (P.,WI.); $[\alpha]_D^{11}$ in Alkohol: +60,57° (c = 11,8130); $[\alpha]_D^{12}$ in Chloroform: +39,40° (c = 1,5989); $[\alpha]_D^{12}$ in Chloroform: +47,75° (c = 11,6125); $[\alpha]_D^{18}$ in Essigester: +70,52° (c = 5,3530) (P., WI.). — $NH_4C_8H_9O_5 + H_2O$. Rhombisch bisphenoidische (H. MARSHALL, *Soc.* **67**, 967) Tafeln oder Prismen. In Wasser ist $[\alpha]_D^{11}$: +27,60° (c = 18,7500), $[\alpha]_D^{13}$: +28,71° (c = 7,5752) (P.,WI.), $[\alpha]_D^{17}$: +29,48° (p = 2,5626) (P., WA.) [c und p berechnet auf wasserhaltiges Salz]. — Neutrales Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{12}$ in Wasser: +18,93° (c = 1,479) (P., WA.). — $KC_8H_9O_5 + H_2O$. Prismen. Verliert das Wasser erst bei 120° vollständig. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{19}$ in Wasser: +26,49° (p = 3,8717), berechnet auf wasserhaltiges Salz (P., WA., *Soc.* **63**, 236, 238. 239). — $Ag_2C_8H_8O_5$. Nädelchen (P., WI.). — $CaC_8H_8O_5$ (bei 100°). Nädelchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 4,15 Tle. In kaltem Wasser löslicher als in heißem. $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser: +8,39° (c = 3,0390), +11,44° (c = 1,7916) (P., WA.). — $BaC_8H_8O_5$ (bei 160°). $[\alpha]_D$ in Wasser: +6,37° (c = 4,5608), +2,46° (c = 10,7696), −4,37° (c = 25,0811) (P., WA., *Soc.* **63**, 235, 239).

Rechtsdrehende [Propyloxy]-bernsteinsäure, Propyläther-d-äpfelsäure $C_7H_{12}O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Propyloxybernsteinsäure (S. 437) mittels Strychnins; sowohl das neutrale als auch das saure Strychninsalz der linksdrehenden Propyloxybernsteinsäure ist schwerer löslich als das entsprechend zusammengesetzte Salz der rechtsdrehenden Propyloxybernsteinsäure (PURDIE, BOLAM, *Soc.* **67**, 952). — F: 63—66°. Sehr hygroskopisch. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: +36,04° (c = 7,5600). — Saures Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: +32,30° (c = 3,8152). — $K_2C_7H_{10}O_5$. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: +18,69° (c = 1,8325), +17,26° (c = 3,665). — Neutrales Calciumsalz. $[\alpha]_D$ in Wasser: +13,7° (c = 2,039); $[\alpha]_D^{12}$ in Wasser: +14,18° (c = 1,9394).

Rechtsdrehender Methoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Methyläther-d-äpfelsäure-dimethylester $C_7H_{12}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der rechtsdrehenden Methoxybernsteinsäure und Methyljodid (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 970). — Kp_{22}: 119°. D_4^{12}: 1,1498. $[\alpha]_D^{12}$: +52,51°.

Rechtsdrehender Äthoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Äthyläther-d-äpfelsäure-dimethylester $C_8H_{14}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der rechtsdrehenden Äthoxybernsteinsäure und Methyljodid (P., WI., *Soc.* **67**, 970). — Kp_{30}: 121°. D_4^{13}: 1,1055. $[\alpha]_D^{13}$: +59,86°.

Rechtsdrehender Äthoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Äthyläther-d-äpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der rechtsdrehenden Äthoxybernsteinsäure und Äthyljodid (P., WI., *Soc.* **67**, 970). — Kp_{13}: 124°. D_4^{12}: 1,0475. $[\alpha]_D^{12}$: +55,62°.

Rechtsdrehender Äthoxy-bernsteinsäure-dipropylester, Äthyläther-d-äpfelsäure-dipropylester $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der rechtsdrehenden Äthoxybernsteinsäure und Propyljodid (P., WI., *Soc.* **67**, 970). — Kp_{11}: 144°. D_4^{15}: 1,0131. $[\alpha]_D^{15}$: +51,31°.

Rechtsdrehende Butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1), β-Monoamid der d-Äpfelsäure, d-β-Malamidsäure $C_4H_7O_4N = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender Brombernsteinsäure und wäßr. oder methylalkoholischem Ammoniak (LUTZ, *C.* **1900** II, 1009; *B.* **35**, 2460; vgl. WALDEN, L., *B.* **30**, 2795; L., *B.* **41**, 841). — Blättchen (aus Wasser). F: 149°; $D_{4\,vac}^{18}$: 1,577; 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 7,52 Tle. (L., *C.* **1900** II, 1010; *B.* **35**, 2462); unlöslich in Alkohol, Äther (W., L.); $[\alpha]_D$ in Wasser: +9,70° (c = 3); elektrolytische Dissoziationskonstante k: $2,86\times 10^{-4}$ (L., *C.* **1900** II, 1010; *B.* **35**, 2465). — Wird durch Basen zu d-Äpfelsäure verseift (W., L.). — $NH_4C_4H_6O_4N$. F: 122—124°. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$ in Wasser: +27,6° (c = 20) (W., L.). — $AgC_4H_6O_4N$. Blättchen. $[\alpha]_D$ in Wasser: +16,4° (c = 5) (L., *C.* **1900** II, 1010; *B.* **35**, 2461).

Rechtsdrehender Butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1)-methylester, α-Methylester-β-amid der d-Äpfelsäure, Methylester der d-β-Malamidsäure $C_5H_9O_4N = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-β-malamidsaurem Silber und Methyljodid (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 75—76°. $[\alpha]_D$ in Methylalkohol: +12.7° (c = 5).

Rechtsdrehendes Butanoldiamid, Diamid der d-Äpfelsäure, d-Malamid $C_4H_8O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der d-β-Malamidsäure und methylalkoholischem Ammoniak (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 156—157°. $[\alpha]_D$ in Wasser: +37,9° (c = 5).

Linksdrehender α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäure-dimethylester, β-Chlor-d-äpfelsäure-dimethylester $C_6H_9O_5Cl = CH_3\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäuredimethylester und PCl_5 in Chloroform (WALDEN, Ж. **30**, 523; *C.* **1898** II, 918). — Kp_{20}:

128—130°. Im 100 mm-Rohr beträgt α_D: —2,5° (W., Ж. 30. 524); Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 42.

Bei gewöhnlicher Temperatur linksdrehender α'-Chlor-α-acetoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Acetyl-β-chlor-d-äpfelsäure-dimethylester $C_8H_{11}O_6Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Ist bei 20° linksdrehend; Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 42.

Linksdrehender α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäure-diäthylester, β-Chlor-d-äpfelsäure-diäthylester $C_8H_{13}O_5Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 100 g Phosphorpentachlorid in die Lösung von 50 g d-Weinsäurediäthylester in 110 g Chloroform; man erwärmt schließlich auf 100° (WALDEN, *B.* **28**, 1291). — Kp_{11}: 150—155°; D_4^{20}: 1,2530; $[\alpha]_D^{20}$: —10,77° (W., Ж. **30**, 522; *C.* **1898** II, 917); $[\alpha]_D^{15}$: —10,44°; $[\alpha]_D^{128}$: —7,17° (GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196); Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 42.

Rechtsdrehender α'-Chlor-α-acetoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Acetyl-β-chlor-d-äpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_6Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester der β-Chlor-d-äpfelsäure (s. o.) und Acetylchlorid in Chloroform (WALDEN, Ж. **30**, 523; *C.* **1898** II, 918). — Kp_{25-27}: 178—180° (korr.); D_4^{20}: 1,2062; $[\alpha]_D^{20}$: +3,07° (W., Ж. **30**, 523; *C.* **1898** II, 918); Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 42.

Linksdrehender α'-Brom-α-oxy-bernsteinsäure-diäthylester, β-Brom-d-äpfelsäure-diäthylester $C_8H_{13}O_5Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 110 g Phosphortribromid, verdünnt mit 100 g Chloroform, in das Gemisch aus 50 g d-Weinsäurediäthylester und 50 g Chloroform; man erwärmt schließlich auf 100° (WALDEN, *B.* **28**, 1292). — Kp_{12-15}: 165—168° (korr.). D_4^{20}: 1,4330. $[\alpha]_D$: —2,44°.

b) ***In verdünnter wäßriger Lösung linksdrehende Äpfelsäure, l-Äpfelsäure,*** häufig auch ***Äpfelsäure*** schlechthin genannt, (acidum malicum) $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, *B.* **29**, 1378.

Vorkommen der l-Äpfelsäure.

SCHEELE (*Crells Annalen* **1785** II, 291, 295, 296) entdeckte l-Äpfelsäure im Saft der Äpfel, Stachelbeeren, Pflaumen, Kirschen usw. Sie ist frei und in Salzen (Kalium-, Calcium-, Magnesium-l-malat) überaus verbreitet im Pflanzenreich, sowohl bei Kryptogamen (Pilzen, Farnen), als auch besonders bei Phanerogamen. Auch ist sie in den verschiedensten Teilen der Pflanzen gefunden worden, so in Früchten, Samen, Blättern, Stengeln, Milchsäften, im Saft von Bäumen, in Blütenstaub, in Wurzeln. Besonders reichlich findet sie sich in (unreifen) Vogelbeeren (SCHEELE; DONOVAN, *A. ch.* [2] **1**, 281; BRACONNOT, *A. ch.* [2] **6**, 239; **8**, 157, 158; VAUQUELIN, *A. ch.* [2] **6**, 337; HOUTOU-LABILLARDIÈRE, *A. ch.* [2] **8**, 214; LIEBIG, *A. ch.* [2] **43**, 260; *A.* **5**, 141; LIEBIG bei HAGEN, *A.* **38**, 259; WINCKLER, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1838**, 397; ALEX. MÜLLER, *J. pr.* [1] **60**, 477; *J.* **1853**, 409; LENSSEN, *B.* **3**, 969; JOHANSON, *J.* **1882**, 1166; DÖBNER, *B.* **27**, 345), in Rhabarberarten (WINCKLER, HERBERGER, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1839**, 856; EVERITT, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1843**, 891; KOPP, *C. r.* **43**, 475; *J. pr.* [1] **70**, 307; *J.* **1856**, 689; CASTORO, *L. V. St.* **56**, 423; vgl. DESSAIGNES, *J.* **1854**, 404; DRAGENDORFF, *J.* **1878**, 965; GREENISH, *J.* **1879**. 922), in Berberitzenbeeren (SCHEELE; LENSSEN, *B.* **3**, 968; GRAEGER, *J.* **1872**, 796), in den Beeren des Sanddorns (WITTSTEIN, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1838**. 436; O. L. ERDMANN, *J. pr.* [1] **55**, 191; *J.* **1852**, 465; H. ERDMANN, *B.* **32**, 3351), in den Früchten des Gerbersumachs (TROMMSDORFF, *A.* **10**, 328; REINSCH, *Z.* **1866**, 221). Sie kommt auch vor in unreifen Weintrauben (vgl. z. B. SCHWARZ, *A.* **84**, 83; PASTEUR, *J.* **1853**, 409; HILGER, GROSS, *L. V. St.* **33**, 170, 186; *J.* **1886**, 1815; ORDONNEAU, *Bl.* [3] **6**. 261), sowie im Most (vgl. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. I [Berlin 1903], S. 1160 ff.). Daher findet sie sich auch im Wein; ihr Gehalt darin ist je nach Ursprung, Alter usw. des Weins wechselnd, meist aber sehr gering, da die Äpfelsäure durch Bakterien, wie den Micrococcus malolacticus, während der alkoholischen Gärung des Mostes und namentlich nach dieser Gärung in Milchsäure und Kohlendioxyd zersetzt wird (vgl. dazu ORDONNEAU; MANSEAU, *C.* **1892** II, 308; KUNZ, *C.* **1901** II, 602; MÖSLINGER, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **4**, 1121, 1122, 1126, 1129; *C.* **1902** I, 231; **1903** II, 1386; SEIFERT, *C.* **1901** II, 1133; **1903** II, 257; **1907** II, 346; MESTREZAT, *C. r.* **145**, 260; *C.* **1908** II, 648; ROSENSTIEHL, *C. r.* **147**, 150; *Ch. Z.* **32**, 1018; VON DER HEIDE, STEINER, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **17**, 314; JÖRGENSEN, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs-*

u. Genußmittel **17**, 407, 408, 410; J. MAYER, *C.* **1909** I, 674; KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. III, Teil III [Berlin 1918], S. 995).

Manche frühere Angaben über das Vorkommen von l-Äpfelsäure erscheinen heute ungewiß, vgl. dazu z. B.: KUNZ, *C.* **1905** II, 791; KRŽIŽAN, PLAHL, *C.* **1906** I, 1290; KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1849; KAYSER, *C.* **1906** I, 1851; II, 169; KRŽIŽAN, *C.* **1906** II, 1517; HEMPEL, FRIEDRICH, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **12**, 727, 729; *C.* **1907** I, 983; JÖRGENSEN, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **13**, 257; WINDISCH, PH. SCHMIDT, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **17**, 591, 592; MUTTELET, *C.* **1910** I, 376.

Eine Aufzählung der einzelnen Vorkommen von l-Äpfelsäure im Pflanzenreich ist im Rahmen dieses Handbuchs nicht möglich. Ausführliche Angaben darüber findet man bei CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 428 und bei WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911].

Über natürliches Vorkommen von Äpfelsäure vgl. auch bei dl-Äpfelsäure (S. **435**) und bei Crassulaceenäpfelsäure (S. 440).

Bildung und Darstellung der l-Äpfelsäure.

l-Äpfelsäure wird durch Spaltung der dl-Äpfelsäure (S. **436**) mittels Cinchonins erhalten (BREMER, *R.* **4**, 181; vgl. *B.* **13**, 352). Sie entsteht aus rechtsdrehender Chlor- bezw. Brombernsteinsäure durch Einw. von Ammonium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Bariumhydroxyd, aus linksdrehender Chlor- bezw. Brombernsteinsäure durch Einw. von Wasser, Silberoxyd, Quecksilberoxyd (oder -oxydul), Thallohydroxyd oder Palladohydroxyd (WALDEN, *B.* **29**, 135; **30**, 3148; **32**, 1833, 1855; W. LUTZ, *B.* **30**, 2798). Beim Behandeln von l-Asparagin bezw. l-Asparaginsäure mit salpetriger Säure (PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 174; *A.* **68**, 348; PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 46; *A.* **82**, 330; W., *B.* **28**, 2771; MARSHALL, *Soc.* **69**, 1023).

Darstellung von l-Äpfelsäure aus Vogelbeeren: Der ausgepreßte Saft unreifer Vogelbeeren [reife Vogelbeeren enthalten gar keine Äpfelsäure (vgl. DÖBNER, *B.* **27**, 345)], wird einige Stunden lang mit einer zur Neutralisation nicht ganz hinreichenden Menge Kalkmilch gekocht, der gebildete Niederschlag (neutrales Calciummalat) abgeschöpft, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in erwärmte verdünnte Salpetersäure (1 Tl. Salpetersäure auf 10 Tle. Wasser), solange sich noch etwas löst, eingetragen, und die Lösung filtriert, worauf beim Erkalten aus ihr saures Calciummalat krystallisiert, das man aus Wasser umkrystallisiert; man stellt daraus mittels Bleiacetats Bleimalat her, zerlegt dieses nach Auswaschen mit kaltem Wasser durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz ein (LIEBIG bei HAGEN, *A.* **38**, 259). Nach ALEX. MÜLLER (*J. pr.* [1] **60**, 477; *J.* **1853**, 409) bewerkstelligt man bei dieser Darstellung die Überführung von neutralem in saures Calciummalat vorteilhafter durch Schwefelsäure als durch Salpetersäure. — Über andere Pflanzen, welche wegen ihres reichlichen Gehalts an l-Äpfelsäure zur Darstellung derselben empfohlen worden sind, vgl. oben bei Vorkommen. — Zur Trennung der l-Äpfelsäure von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure und zu ihrer Reindarstellung soll man, nach HARTSEN (*Ar.* **206**, 110; *C.* **1875**, 194) das Gemenge der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50—70° behandeln, wobei nur Blei-l-malat in Lösung geht, das beim Abkühlen auf 40—30° aus der Lösung krystallisiert.

Physikalische Eigenschaften der l-Äpfelsäure
(auch Allgemeines über Salzbildung).

Nadeln. Zerfließlich (VAUQUELIN, *A. ch.* [2] **6**, 343; vgl. *A. ch.* [2] **8**, 158). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52). F: 100° (PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 48; *A.* **82**, 331; SCHRÖDER, *B.* **12**, 1611; WALDEN, *B.* **29**, 1699). $D^{20}_{4\,vac}$: 1,595 (WALDEN, *B.* **29**, 1699). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (DONOVAN, *A. ch.* [2] **1**, 286; HOUTOU-LABILLARDIÈRE, *A. ch.* [2] **8**, 216). 100 Tle. Äther lösen bei 15° 8,4 Tle. l-Äpfelsäure (ALBAHARY, *C. r.* **144**, 1232). Verteilung zwischen Wasser und Äther: BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *C. r.* **69**, 341; *J.* **1869**, 47; vgl. auch JÖRGENSEN, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **17**, 404. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: GAL, WERNER, *Bl.* [2] **46**, 804; MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 208. Dichte und Viscosität der wäßr. Lösung: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1819. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: SPRING, *R.* **16**, 10, 15. Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 46. Brechungsvermögen der wäßr. l-Äpfelsäurelösung: NASINI, GENNARI, *Ph. Ch.* **19**, 125.

l-Äpfelsäure zeigt in verdünnter wäßr. Lösung schwache Linksdrehung (PASTEUR, *A. ch.* [3] **31**, 81; RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] **5**, 354; BREMER, *B.* **8**, 1595; *Bl.* [2] **25**, 6). Die spezifische (Links-)Drehung nimmt mit der Verdünnung zu (PA.), mit wachsender Konzentration ab, bis Inaktivität eintritt [für die D-Linie und 20° findet dies bei einem Gehalt von etwa **34%** l-Äpfelsäure statt (vgl. auch WORINGER, *Ph. Ch.* **36**, 341)]; bei weiterer Erhöhung

der Konzentration erhält man dann Rechtsdrehung (vgl. auch ARNDTSEN, *A. ch.* [3] **54**, 417), und zwar steigt die spezifische (Rechts-)Drehung nunmehr mit wachsender Konzentration:

Tle. l-Äpfelsäure in 100 Tln. Lösung:	70,125	59,987	46,467	36,660	29,062	16,649	8,402
$[\alpha]_D^{20}$:	+3,34°	+2,31°	+1,00°	+0,09°	−0,63°	−1,58°	−2,30°

(SCHNEIDER, *B.* **13**, 620; *A.* **207**, 262). Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration läßt sich für die D-Linie und 20° ausdrücken durch die Formel: $[\alpha] = 5,891 - 0,08959$ q, wobei q den Prozentgehalt der Lösungen an Wasser bedeutet (SCHNEIDER). Eine ähnliche Änderung mit der Konzentration zeigt die spezifische Drehung mancher l-Malate (SCH., *B.* **13**, 622; *A.* **207**, 269, 277). Die in konzentrierteren Lösungen untereinander sehr verschiedenen Molekularrotationen der neutralen Alkali-l-malate nähern sich mit steigender Verdünnung immer mehr, bleiben aber verschieden von der Molekularrotation sehr verdünnter l-Äpfelsäurelösungen; dasselbe gilt für die Alkalihydro-l-malate, deren bei hinreichender Verdünnung nahe übereinstimmende Molekularrotationen zwischen den analog ermittelten Werten von l-Äpfelsäure und neutralen l-Malaten stehen (SCH., *A.* **207**, 284; LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 192, 196). Über den Einfluß der Konzentration auf die spezifische Drehung von l-Äpfelsäure und l-Malaten vgl. ferner: TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] **35**, 153, 154; NASINI, GENNARI, *G.* **25** I, 422, 424; *Ph. Ch.* **19**, 116, 117; WORINGER, *Ph. Ch.* **36**, 340, 341, 349, 351; WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 191; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 418, 424, 425. Über Berechnung und Messung der Drehung von wasserfreier (geschmolzener) l-Äpfelsäure vgl.: SCH., *B.* **13**, 621; *A.* **207**, 264; LANDOLT, *B.* **13**, 2333; N., GEN., *G.* **25** I, 427, 436; *Ph. Ch.* **19**, 119, 127; WALDEN, *B.* **32**, 2852, 2855, 2860; WOR., *Ph. Ch.* **36**, 341; WIN., *Ph. Ch.* **41**, 194. Durch Temperatursteigerung wird die spezifische Drehung von l-Äpfelsäure (vgl. PASTEUR, *A. ch.* [3] **31**, 83) und von neutralem Natrium- und Kalium-l-malat stärker negativ bezw. schwächer positiv:

	Tle. Substanz in 100 Tln. Lösung		t = 10°		t = 20°		t = 30°
l-Äpfelsäure	64,00	$[\alpha]_D$:	+4,10°	$[\alpha]_D$:	+2,72°	$[\alpha]_D$:	+1,99°
	40,44		+1,31°		+0,54°		−0,12°
	28,67		+0,33°		−0,35°		−0,83°
	21,65		−0,44°		−0,90°		−1,43°
Natrium-l-malat	42,75		+0,38°		−0,89°		−2,04°

(TH. THOMSEN, *B.* **15**, 443). Über die Beeinflussung der spezifischen Drehung von l-Äpfelsäure und l-Malaten durch Temperaturänderung vgl. ferner: N., GEN.; WIN.; GR., WIEN., *Ph. Ch.* **54**, 418, 419, 425. Zur spezifischen Drehung wäßr. l-Äpfelsäurelösungen vgl. auch BREMER, *R.* **3**, 162, 336; BELL, *Am.* **7**, 120; *J.* **1886**, 312. — Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) vermindern die negative spezifische Drehung verdünnter wäßr. l-Äpfelsäurelösungen und bewirken, in genügender Menge zugesetzt, die Umkehrung in Rechtsdrehung schon bei sehr großer Verdünnung; dabei übt Schwefelsäure einen viel stärkeren Einfluß aus als Essigsäure (SCH., *A.* **207**, 278; vgl. auch PA., *A. ch.* [3] **31**, 82, 83; BR.). Die negative spezifische Drehung verdünnter wäßr. Natrium-l-malatlösungen wird durch überschüssige Natronlauge vermindert bezw. in Rechtsdrehung übergeführt (TH., *J. pr.* [2] **35**, 155). Sehr stark verändert wird die spezifische Drehung von wäßr. l-Äpfelsäurelösungen (bezw. l-Malatlösungen) durch den Zusatz anorganischer Stoffe, welche Bildung von Komplexsalzen bewirken (vgl. dazu WALDEN, *B.* **38**, 360—361): Kupfersulfat und Natronlauge (GROSSMANN, LOEB, *C.* **1908** II, 1996), Berylliumsulfat und Ätzlauge (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3437), Borsäure (PA.; WAL., *B.* **28**, 2772; N., GEN.; GR., WIEN.), Molybdänsäure und Molybdate (GERNEZ, *C. r.* **109**, 151, 769; **110**, 529; **111**, 792; ITZIG, *B.* **34**, 2397 ff.; GROSSMANN, PÖTTER, *Ph. Ch.* **56**, 577), Phosphormolybdate (GER., *C. r.* **112**, 226), Wolframate (GER., *C. r.* **110**, 1365; GR., PÖ., *Ph. Ch.* **56**, 595), Uranylnitrat und Kalilauge (WAL., *B.* **30**, 2889; vgl. auch I., *B.* **34**, 3826, 3827). So beträgt z. B. die spezifische Drehung, wenn 1,1166 g l-Äpfelsäure in Wasser zu 12 ccm gelöst werden, bei 17° −2,0°; bei steigendem Zusatz von Ammoniumparamolybdat steigt sie bis auf −54,1°, vermindert sich dann, geht durch 0, wird positiv und steigt nun bis zu +740,1°, um darauf wieder etwas zu fallen (GER., *C. r.* **109**, 152; LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 222; ITZIG, *B.* **34**, 2391, 2397). — Für die Lösungen von l-Äpfelsäure in organischen Mitteln ist teils Linksdrehung, teils Rechtsdrehung gefunden worden (WAL., *B.* **32**, 2860). $[\alpha]_D$ in Methylalkohol: −2,78° (c = 30) (WAL., *B.* **29**, 137); zur spezifischen Drehung in Methylalkohol vgl. ferner N., GEN.; spezifische Drehung in Äthylalkohol: N., GEN. (vgl. auch WAL., *B.* **30**, 2893), in Propylalkohol: N., GEN., in Isobutylalkohol: WAL., *B.* **32**, 2858; $[\alpha]_D^{18}$ in Benzylalkohol: +4,0° (c = 12) WAL., *B.* **32**, 2856); $[\alpha]_D^{18}$ in Acetaldehyd: −28,7° (c = 4); $[\alpha]_D$ in Benzaldehyd: −5,0° (c = 5) (WAL., *B.* **32**, 2859); $[\alpha]_D$ in Aceton: −5,7° (c = 3,73) (GUYE, *A. ch.* [6] **25**, 206, 212 Anm.), −5,34° (c = 13,3) (WAL., *B.* **28**, 2771); zur spezifischen Drehung in Aceton vgl. auch: WAL., LUTZ, *B.* **30**, 2798; WAL., *B.* **32**, 2710, 2853, 2857; N., GEN.; spezifische Drehung in Methyl-phenyl-

keton: Wal., *B.* **32**, 2858, in Ameisensäure: Wal., *B.* **32**, 2857, in Aceton + Diisobutylamin oder in Aceton + Anilin: Guye; $[\alpha]_D^{18}$ in Pyridin: $-38{,}0^0$ (c = 5) (Wal., *B.* **32**, 2859); zur spezifischen Drehung in wäßr. Pyridin vgl. Gr., Wien., *Ph. Ch.* **54**, 424; spezifische Drehung in Gemischen organischer Lösungsmittel: Wal., *B.* **32**, 2856 ff. — Beeinflussung der Rotationsdispersion wäßr. Lösungen von l-Äpfelsäure (vgl. Arndtsen, *A. ch.* [3] **54**, 417) durch Konzentration: N., Gen.; Wor., *Ph. Ch.* **36**, 340; Win., *Ph. Ch.* **41**, 191; **45**, 366, durch Temperatur: N., Gen.; Win.; durch Zusatz von Borsäure: N., Gen., von Kupfersulfat und Natronlauge: Gr., Loeb, *C.* **1908** II, 1997. Rotationsdispersion von wäßr. Natrium-l-malatlösungen: N., Gen., von wasserfreier (geschmolzener) l-Äpfelsäure: Wal., *B.* **32**, 2852, von l-Äpfelsäure in organischen Lösungsmitteln: N., Gen.; Wal., *B.* **32**, 2857.

Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **8**, 331. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25^0: $3{,}95\times10^{-4}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 370), $4{,}0\times10^{-4}$ (Walden, *B.* **29**, 1699). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 (durch Zuckerinversion bei 100^0 bestimmt): $8{,}3\times10^{-6}$ (Smith, *Ph. Ch.* **25**, 232), (bei 25^0 durch Leitfähigkeit ermittelt): $7{,}5\times10^{-6}$ (Wegscheider, *M.* **23**, 627). Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: Walden, *Ph. Ch.* **1**, 537; Tower, *Am. Soc.* **24**, 1014. Elektrische Leitfähigkeit von l-Äpfelsäure in Gegenwart von Molybdänsäure: Rosenheim, Bertheim, *Z. a. Ch.* **34**, 442; Grossmann, Krämer, *B.* **36**, 1607; Rimbach, Neizert, *Z. a. Ch.* **52**, 401, von Natriummolybdat, Natriumwolframat (Gr., K., *Z. a. Ch.* **41**, 50), von Kobaltoxyd und Nickeloxyd: T., *Am. Soc.* **24**, 1014. — Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung durch l-Äpfelsäure als Maß der Affinitätskonstante: Veley, *Ph. Ch.* **57**, 160. l-Äpfelsäure verhält sich beim Titrieren in Gegenwart von Methylorange wie eine einbasische Säure (Astruc, *C. r.* **130**, 254). Titrimetrisches Verhalten gegen Phenolphthalein bei verschiedenen Temperaturen: Degener, *C.* **1897** II, 936. — Neutralisationswärme: Gal, Werner, *Bl.* [2] **46**, 803; Massol, *A. ch.* [7] **1**, 209.

Chemisches Verhalten der l-Äpfelsäure.

Beim Erhitzen von l-Äpfelsäure an der Luft auf 100^0 tritt nach dem Schmelzen Übergang in l-Malomalsäure $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 434) ein; durch 20 Minuten langes Erhitzen von l-Äpfelsäure bei 25 mm Druck in einem auf 190^0 erhitzten Ölbad (Schmelze 165^0) entsteht ebenfalls l-Malomalsäure, während durch $2^3/_4$-stündiges Erhitzen unter 40—60 mm Druck in einem bis auf 180^0 erhitzten Ölbad oder bei halbstündigem Erhitzen im Vakuum in einem bis auf 210^0 erhitzten Ölbad (Schmelze 185^0) (neben etwas Fumarsäure) hauptsächlich l-Malid

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO$
O< >O (?) (vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie,
$CO-CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$

2. Aufl., Bd. I, Teil II [Leipzig 1913], S. 650) (Syst. No. 2898) gebildet wird (Walden, *B.* **32**, 2706). Beim 3-stündigen Erhitzen von l-Äpfelsäure im Vakuum auf 180—205^0 erhielt Michael (*J. pr.* [2] **46**, 232) Fumarsäure und Maleinsäure bezw. deren Anhydrid. Beim Erhitzen von l-Äpfelsäure unter gewöhnlichem Druck oberhalb des Schmelzpunkts (vgl. auch: Vauquelin, *A. ch.* [2] **6**, 343; Braconnot, *A. ch.* [2] **8**, 154, 155, 156; Lassaigne, *A. ch.* [2] **11**, 93) entstehen Fumarsäure und Maleinsäure bezw. Maleinsäureanhydrid, und zwar erhält man bei längerem Erhitzen nicht über 150^0 fast nur Fumarsäure, bei raschem Erhitzen auf 200^0 daneben reichlich Maleinsäure (Pelouze, *A.* **11**, 265, 267; vgl. auch Liebig, *A.* **26**, 167; Baeyer, *B.* **18**, 676; Wislicenus, *A.* **246**, 91; Mi., *J. pr.* [2] **46**, 231). Alkali- und Erdalkali-l-malate gehen bei 250—300^0 in Fumarate über (Hagen, *A.* **38**, 276). Erhitzt man mit wenig Wasser versetzte l-Äpfelsäure im geschlossenen Rohr auf 180^0, so verwandelt sie sich größtenteils in Fumarsäure (Jungfleisch, *Bl.* [2] **30**, 147). — l-Äpfelsäure entwickelt beim Erhitzen mit Glycerin Kohlendioxyd (während gleichzeitig aus dem Glycerin Acrolein gebildet wird) (Oechsner de Coninck, Raynaud, *C. r.* **135**, 1352).

Bei der Elektrolyse von l-Äpfelsäure oder l-äpfelsauren Alkalien entstehen hauptsächlich Acetaldehyd und Kohlendioxyd (Bourgoin, *Bl.* [2] **9**, 427). Einw. der stillen elektrischen Entladung auf l-Äpfelsäure in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 688.

l-Äpfelsäure scheidet in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aus Palladiumchlorid metallisches Palladium ab (Hilger, *C.* **1900** II, 597). In der Lösung von Ferri-l-malat bildet sich, unter gleichzeitiger Reduktion eines Teils des dreiwertigen zu zweiwertigem Eisen, langsam Oxalessigsäure (Rosenthaler, Siebeck, *C.* **1908** I, 979; *Ar.* **246**, 57). l-Äpfelsäure gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz unter guter Kühlung Oxalessigsäure, bei ungenügender Kühlung Brenztraubensäure und Kohlendioxyd (Fenton, Jones, *Soc.* **77**, 75, 77). Nach Zinno (*C.* **1902** II, 343) soll l-Äpfelsäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu d-Weinsäure oxydiert werden. l-Äpfelsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat je nach den Bedingungen Oxalessigsäure, Acetaldehyd (Denigès, *C. r.* **130**, 34), Ameisensäure und Kohlendioxyd (Mestrezat, *C.* **1907** II, 185;

HEIDUSCHKA, QUINCKE, *Ar.* **245**, 461). Bei der Einw. von Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von Ammoniumsulfat und Ammoniak in der Kälte entsteht Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* **37**, 426; *C.* **1896** II, 389). Beim Kochen mit Braunstein und Wasser entweicht Acetaldehyd (LIEBIG, *A.* **113**, 14). Von Kaliumdichromat wird l-Äpfelsäure in geringem Betrage zu Malonsäure oxydiert (DESSAIGNES, *C. r.* **47**, 76; *A.* **107**, 251). Saures Calcium-l-malat gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat Calciumoxalat (DESS.). Salpetersäure oxydiert l-Äpfelsäure zu Oxalsäure (VAUQUELIN, *A. ch.* [2] **6**, 345).

Konz. Jodwasserstoffsäure reduziert l-Äpfelsäure bei 130° unter Druck zu Bernsteinsäure (SCHMITT, *A.* **114**, 107). Über die Einw. von Natrium auf eine alkoholische Lösung von l-Äpfelsäure s. KÄMMERER, *Z.* **1866**, 712; *J.* **1866**, 403; vgl. dazu auch KÄ., *B.* **8**, 734.

l-Äpfelsäure liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Fumarsäure (FICHTER, DREYFUS, *B.* **33**, 1453). l-Äpfelsäure wird beim Kochen mit Kalilauge langsam racemisiert (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1020). Beim Schmelzen mit Kali werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet (*Gm.* **2**, 342; vgl. 1, 119). — l-Äpfelsäure verhindert die Fällung von Kupfer durch Alkalien, und zwar vermag 1 Mol. l-Äpfelsäure $^1/_2$ Atom Kupfer in Lösung zu halten; es entstehen dabei wahrscheinlich lösliche Alkali-Kupfer-malate, in welchen das Kupfer in das Hydroxyl der Gruppe — CH(OH) — eintritt (WISLICENUS, CORAY bei HOFMEISTER, *A.* **189**, 27; vgl. auch *B.* **9**, 342). Eine wäßr. siedende Äpfelsäurelösung löst Chromihydroxyd auf unter Bildung einer grünlichblauen dichroitischen Lösung, die wahrscheinlich eine Chromäpfelsäure enthält (WERNER, *Soc.* **85**, 1446).

Bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure geht l-Äpfelsäure in Fumarsäure über (DESSAIGNES, *C. r.* **42**, 494, 524; *J.* **1856**, 463). Beim Erhitzen von l-äpfelsaurem Calcium mit Phosphorpentachlorid entsteht Fumarylchlorid (PERKIN, DUPPA, *A.* **112**, 26), während die gelindere Einw. von Phosphorpentachlorid auf l-Äpfelsäure in Chloroform hauptsächlich zu rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure führt (WALDEN, *B.* **26**, 214; vgl. *B.* **28**, 1289). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf wasserhaltige l-Äpfelsäure bei 100 bis 220° bekam VAN DER RIET (*A.* **280**, 216) reichlich Maleinsäureanhydrid. Beim 3—4-tägigen Erhitzen von l-Äpfelsäure mit dem gleichen Volum kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure im Wasserbad wurde dl-Brombernsteinsäure, bei Anwendung größerer Mengen Bromwasserstoffsäure nur Fumarsäure erhalten (KEKULÉ, *A.* **130**, 21, 22, 25). Erhitzt man l-Äpfelsäure mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 160°, so bildet sich Fumarsäure (MARKOWNIKOW, *A.* **182**, 351). Durch Kochen von l-Äpfelsäure mit wäßr. Schwefelsäure bei 135° tritt Zersetzung in Acetaldehyd, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser ein (WEITH, *B.* **10**, 1744). Beim starken Erhitzen mit Schwefelsäure im geschlossenen Rohr findet sich unter den gasförmigen Produkten neben Kohlendioxyd und Kohlenoxyd etwas Methan (durch weitere Zersetzung des Acetaldehyds entstanden) (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **135**, 1352). Nach v. PECHMANN (*B.* **17**, 930; *A.* **264**, 262) entstehen bei dieser Reaktion zunächst Formylessigsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CHO$ und Ameisensäure, welche Produkte dann weiter in Acetaldehyd, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser zerfallen. Erhitzt man l-Äpfelsäure mit einem Gemisch gleicher Gewichtsteile konz. und rauchender Schwefelsäure von 10—12% Anhydrid oder mit Zinkchlorid, so erhält man hauptsächlich als Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen der intermediär gebildeten Formylessigsäure Cumalinsäure $\begin{matrix} CO\cdot CH:CH \\ \dot{O}\cdot CH:\dot{C}\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (v. PECH., *B.* **17**, 936; *A.* **264**, 262, 272).

Bei der Einw. von Alkyljodiden auf das Silbersalz der l-Äpfelsäure entstehen neben den l-Äpfelsäureestern auch die (stärker optisch aktiven) Alkyläther-l-äpfelsäureester $R\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot R)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot R$ (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 287; vgl. auch PU., PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 154). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol bei 100°: PETERSEN, *Ph. Ch.* **16**, 406. Die Einw. von Formaldehyd auf l-Äpfelsäure führt zu Monoformal-l-äpfelsäure $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH\text{——}CO \\ \dot{O}\cdot CH_2\cdot \dot{O} \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 2895) und l-Äpfelsäure-methylenester $\begin{matrix} CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO \\ \dot{O}\text{———}CH_2\text{——}\dot{O} \end{matrix}$ (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **20**, 339; **21**, 315). l-Äpfelsäure liefert mit überschüssigem Acetylchlorid O-Acetyl-l-äpfelsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2528), welches bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure zerfällt (PERKIN, *B.* **14**, 2547; ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* **14**, 2791; *A.* **254**, 166; vgl. auch AN., *B.* **12**, 2281). — Wird l-Äpfelsäure mit Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Zinkchlorid erhitzt, so entsteht (unter intermediärer Bildung von Formylessigsäure) Cumarin $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O\cdot CO \\ CH:CH \end{matrix}$ (Syst. No. 2464); die analoge Reaktion findet

mit anderen ein- und mehrwertigen Phenolen statt (v. PECHMANN, *B.* **17**, 929, v. PECH., WELSH, *B.* **17**, 1646). Erhitzt man $1^1/_2$ Mol.-Gew. l-Äpfelsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin ein paar Stunden zum Sieden, so erhält man l-Malanilid (Syst. No. 1649) und l-Malanil (Syst. No. 3240) (ARPPE, *A.* **96**, 107). Versetzt man 1 Mol.-Gew. l-Äpfelsäure in Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Anilin, so entsteht das saure Anilin-l-malat (Syst. No. 1598), welches bei der Destillation Phenylasparaginanil (Syst. No. 3427) und Maleinanil (Syst. No. 3202) liefert (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 140, 154; vgl. MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 280; TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1239).

Biochemisches Verhalten der l-Äpfelsäure.

Calcium-l-malat liefert bei der Vergärung mit Bierhefe [bakterienfreie Hefe wirkt aber nach EMMERLING (*B.* **32**, 1918) nicht ein] oder mit faulendem Käse neben Kohlensäure und Essigsäure, vornehmlich Bernsteinsäure (LIEBIG, *A.* **70**, 104, 363; vgl. DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **25**, 253; *A.* **70**, 102; *J.* **1850**, 376); mit faulendem Käse wurde unter gewissen Bedingungen auch das Auftreten von Buttersäure (L., *A.* **70**, 364; vgl. FITZ, *B.* **11**, 1898) und anderen Produkten (vgl. REBLING, *Ar.* **117**, 300; *J.* **1851**, 393; KOHL, *Ar.* **115**, 17; **134**, 264; *J.* **1851**, 393; **1855**, 467; HIRSCHLER, *H.* **10**, 313) beobachtet. Bei der Vergärung durch etwas in Wasser verteiltes Fleisch in Gegenwart von Kreide treten Wasserstoff, Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure auf (BÉCHAMP, *Bl.* [3] **11**, 466). Durch zwei verschiedene Spaltpilze entstehen aus Calcium-l-malat einerseits Propionsäure (Hauptprodukt) und Essigsäure, anderseits Bernsteinsäure und Essigsäure, letztere Säuren in Mengenverhältnissen, die der Gleichung $3C_4H_6O_5 = 2C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2O$ entsprechen (FITZ, *B.* **11**, 1896; **12**, 481). In denselben Mengenverhältnissen treten Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser auf, wenn auf l-Äpfelsäure Bacillus lactis aerogenes einwirkt; nebenbei entstehen hier Spuren von Ameisensäure (E., *B.* **32**, 1916). l-Äpfelsäure wird von Micrococcus malolacticus in Milchsäure und Kohlendioxyd gespalten (SEIFERT, *C.* **1901** II, 1133; **1903** II, 257; **1907** II, 346; vgl. KOCH in KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. III, Teil III [Berlin 1918], S. 995). Weitere Literatur über diese Zersetzung, die auch den Säurerückgang des Weins verursacht, vgl. oben (S. 419) beim Vorkommen von l-Äpfelsäure im Wein. Von Bacillus fluorescens liquefaciens wird l-Äpfelsäure in Fumarsäure übergeführt (EMMERLING, REISER, *B.* **35**, 702). — Weiteres über das biochemische Verhalten der l-Äpfelsäure s. bei ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1150.

Analytisches.

Nachweis. l-Äpfelsäure gibt (wie alle anderen Oxysäuren) mit einer verdünnten Eisenchloridlösung intensive Gelbfärbung (BERG, *Bl.* [3] **11**, 882). Mit Kobaltnitratlösung und überschüssiger Natronlauge entsteht eine tiefblaue Lösung (TOCHER, *C.* **1906** II, 823). Eine Lösung von β-Naphthol in konz. Schwefelsäure erzeugt grüngelbe, bei vorsichtigem Erhitzen lichtgelbe, auf Wasserzusatz hellorange Färbung (PINERUA, *Chem. N.* **75**, 61; *C. r.* **124**, 292). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von l-Äpfelsäure mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure tritt Grünfärbung und Geruch nach reifen Früchten auf (PAPASOGLI, POLI, *G.* **7**, 294). — Eine wäßr. Lösung von l-Äpfelsäure gibt mit Bleiacetat einen voluminösen flockigen Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird, in kochendem Wasser, in welchem er sich etwas löst, harzartig zusammenschmilzt und dann beim Erkalten hart und spröde wird (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **6**, 254; **8**, 155; **51**, 331; vgl. BARFOED, *Fr.* **7**, 405). Eine neutralisierte Lösung von l-Äpfelsäure, die Ammoniumchlorid enthält, wird durch Calciumchlorid selbst beim Kochen nicht gefällt, gibt aber bei Zusatz von 1—2 Vol. Alkohol einen Niederschlag, der beim Erwärmen in der alkoholischen Lösung in weiche Klümpchen übergeht, die beim Erkalten erhärten und dann durch Druck in ein krystallinisches Pulver zerfallen (vgl. BARFOED). — Fügt man zu einer verdünnten l-Äpfelsäurelösung eine Essigsäure enthaltende Lösung von Mercuriacetat, erhitzt die filtrierte Mischung zum Sieden, entfernt vom Feuer und setzt sofort tropfenweise $2^0/_0$ige Kaliumpermanganatlösung zu, so fällt ein weißer Niederschlag (Quecksilberverbindung von Oxalessigsäure) aus (DENIGÈS, *C. r.* **130**, 34). — Zum Nachweis von l-Äpfelsäure eignet sich auch das in Methylalkohol schwer lösliche saure Cinchonin-l-malat (LINDET, *Bl.* [3] **15**, 1161). — Über den Nachweis von l-Äpfelsäure durch ihren beim Erhitzen erfolgenden Übergang in Fumarsäure und Maleinsäure vgl. BARFOED. — Über die Trennung der l-Äpfelsäure von Schwefelsäure und Phosphorsäure vgl. bei BARFOED. Die Eigenschaft der l-Äpfelsäure, in neutralisierter ammoniumchloridhaltiger Lösung durch Calciumchlorid in Wasser nicht, wohl aber bei Zusatz von 1—2 Vol. Alkohol gefällt zu werden (s. o.), dient zu ihrer Trennung von vielen anderen Säuren, z. B. von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Gallusgerbsäure (vgl. BARFOED; FRESENIUS, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl. [Braunschweig 1919], S. 465). Zur Trennung der l-Äpfelsäure von einem Gemisch von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure rät BARFOED (vgl. dazu auch BERG, GERBER, *Bl.* [3] **15**, 1053), die konz. Lösung

der neutralen Ammoniumsalze mit 7—8 Volum Alkohol (98°) zu vermischen, wobei nur Ammonium-l-malat gelöst bleibt. Über die Trennung der l-Äpfelsäure von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure vgl. auch HARTSEN, *Ar.* **206**, 110; *C.* **1875**, 194; von Bernsteinsäure, Citronensäure vgl. auch KEIM, *Fr.* **30**, 405; von Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure vgl. auch MICKO, *Fr.* **31**, 465. Zur Trennung von Bernsteinsäure s. auch BARFOED. Analytisches über l-Äpfelsäure neben Weinsäure s. auch bei **Weinsäure** (Syst. No. 250), neben Citronensäure s. auch bei **Citronensäure** (Syst. No. 259). Weiteres über Nachweis bezw. Trennung von l-Äpfelsäure vgl. z. B. auch bei FRESENIUS, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl. [Braunschweig 1919], S. 456 ff.

Zur Bestimmung von l-Äpfelsäure (auch neben anderen Säuren) wurden u. a. folgende Methoden vorgeschlagen: l-Äpfelsäure kann dadurch bestimmt werden, daß 1 g l-Äpfelsäure in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aus Palladiumchlorid 0,294 g Palladium abscheidet (HILGER, *C.* **1900** II, 597). Bestimmung durch Überführung in Fumarsäure mittels Natriumhydroxyds bei 120—130°: KUNZ, *C.* **1903** II, 855. Bestimmung durch Fällung mit Calciumacetatlösung und Alkohol als Calciummalat und titrimetrische Ermittlung des Calciums: COWLES, *Am. Soc.* **30**, 1285; vgl. dagegen POZZI-ESCOT, *C.* **1909** I, 106, 402. Bestimmung durch Fällung mit Bariumchloridlösung und Alkohol als Bariummalat und Wägung des Bariums als Sulfat: JÖRGENSEN, *C.* **1907** I, 1225; **1909** I, 1607; vgl. POZZI-ESCOT, *C.* **1909** I, 106, 402. Zur titrimetrischen Bestimmung durch Kaliumpermanganat vgl.: MESTREZAT, *C.* **1907** II, 185; HEIDUSCHKA, QUINCKE, *Ar.* **245**, 461; s. auch: MICKO, *Fr.* **31**, 465; CANTONI, BASADONNA, *Bl.* [3] **35**, 734. — Kritik der Bestimmungsmethoden s. bei VON DER HEIDE, STEINER, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **17**, 308; *C.* **1909** I, 1611.

Über Bestimmung von l-Äpfelsäure im Wein vgl. z. B.: KAYSER, *B.* **14**, 2308; SCHMITT, HIEPE, *Fr.* **21**, 534; MUSSET, *P. C. H.* **24**, 509; *J.* **1885**, 1974; SCHNEIDER, *C.* **1890** II, 277, 278; *P. C. H.* **31**, 406; NIEDERHÄUSER, *P. C. H.* **31**, 378, 437; *C.* **1890** II, 172, 476; MANSEAU, *C.* **1892** II, 308; HILGER, *C.* **1901** I, 540; KUNZ; MESTREZAT, *C. r.* **143**, 185; HEIDUSCHKA, QUINCKE; JÖRGENSEN; VON DER HEIDE, STEINER. — Bestimmung in Weintrauben: GIRARD, LINDET, *Bl.* [3] **19**, 585; ORDONNEAU, *Bl.* [3] **23**, 14, in Säften anderer Früchte, in Gemüsen usw.: MESTREZAT, *C. r.* **143**, 185; ALBAHARY, *C. r.* **144**, 1232; COWLES jr., *Am. Soc.* **30**, 1285; JÖRGENSEN.

Salze der l-Äpfelsäure, l-Malate.

$NH_4C_4H_5O_5$. Rhombisch bisphenoidisch (vgl.: PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 49; **38**, 441; **49**, 8; *J.* **1851**, 392; **1853**, 411; **1856**, 16; *A.* **82**, 331; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **90**, 38; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 293; vgl. auch: KENRICK, *B.* **30**, 1749; VAN'T HOFF, DAWSON, *B.* **31**, 528). F: 160—161° (KE.), 158° (VAN'T HOFF, DA.). $D^{12,5}$: 1,5500 (PAST., *A. ch.* [3] **34**, 49; *J.* **1851**, 392; *A.* **82**, 331); D: 1,509 (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 625). 100 Tle. Wasser von 15,7° lösen 32,15 Tle. Salz (PAST., *A. ch.* [3] **34**, 50; *J.* **1851**, 392; *A.* **82**, 331). Optische Drehung in wäßr. Lösung: PAST., *A. ch.* [3] **31**, 83; **34**, 50; *A.* **80**, 149; BREMER, *B.* **13**, 352 Anm.; SCHNEIDER, *A.* **207**, 274; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 419, 423. Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339; *A. ch.* [8] **15**, 542). Verhalten beim Erhitzen: DESSAIGNES, *J.* **1850**, 414; WOLFF, *A.* **75**, 293; PAST., *A. ch.* [3] **34**, 52; *J.* **1851**. 392; *A.* **82**, 331. Saures Ammonium-l-malat vereinigt sich mit der gleichen Menge von saurem Ammonium-d-malat zu racem. saurem Ammoniummalat (H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 130, 420; *B.* **18**, 2170; vgl. auch I. H. VAN'T HOFF, DOWSON, *B.* **31**, 529). Verbindet sich mit der äquivalenten Menge von saurem Ammonium-d-tartrat (PAST., *A. ch.* [3] **38**, 461; *J.* **1853**, 417). — Neutrales Ammonium-l-malat. Optische Drehung in wäßr. Lösung: SCH., *A.* **207**, 275. — Saures Lithium-l-malat. Optische Drehung in wäßr. Lösung: SCH., *A.* **207**, 271. — $LiC_4H_5O_5 + H_2O$. Tetragonal trapezoedrische Tafeln, die optische Drehung zeigen (H. TRAUBE, *Z. Kr.* **31**, 165; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 293). — $LiC_4H_5O_5 + 6H_2O$. Monoklin sphenoidisch (TR., *Z. Kr.* **31**, 163; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 294). — $Li_2C_4H_4O_5 + H_2O$. Dicke, rasch verwitternde, rhombische (bisphenoidische) Tafeln (TR., *Z. Kr.* **31**, 165; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 299). Optische Drehung in wäßr. Lösung: SCH., *A.* **207**, 273. — Saures Natrium-l-malat. Optische Drehung in wäßr. Lösung: SCH., *A.* **207**, 268. — $NaC_4H_5O_5 + H_2O$. Nadeln (MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 210). — $NaC_4H_5O_5 + 2H_2O$. Rhombisch bisphenoidische Tafeln (TR., *Z. Kr.* **31**, 163; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 294). — Neutrales Natrium-l-malat. Optische Drehung in wäßr. Lösung: SCH., *A.* **207**, 270; TH. THOMSEN, *B.* **15**, 443; *J. pr.* [2] **35**, 153. — $Na_2C_4H_4O_5 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (MAS., *A. ch.* [7] **1**, 211). — $Na_2C_4H_4O_5 + 4H_2O$ (?). Krystalle (TH., *J. pr.* [2] **35**, 152). — Saures Kalium-l-malat. Optische Drehung in wäßr. Lösung: SCH., *A.* **207**, 266. — $KC_4H_5O_5 + H_2O$ (vgl. darüber MAS., *A. ch.* [7] **1**, 209). — $2KC_4H_5O_5 + 3^1/_2H_2O$. Krystalle (KÄMMERER, *J. pr.* [1] **103**, 190). — $KC_4H_5O_5 + 3^1/_2H_2O$. Rhombisch bisphenoidische Prismen (TR., *Z. Kr.* **31**, 161; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 294). — $K_2C_4H_4O_5 + H_2O$. Nadeln (MAS., *A. ch.* [7] **1**, 209). Optische

Drehung in wäßr. Lösung: SCH., *A.* **207**, 267; TH., *B.* **15**, 443. — $RbC_4H_5O_5 + 3^1/_2 H_2O$. Rhombisch bisphenoidisch (TR., *Z. Kr.* **31**, 162; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 294). — $Cu(C_4H_5O_5)_2 + H_2O$. Blaue, monoklin sphenoidische Tafeln (TR., *Z. Kr.* **31**, 172; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 295). — $Cu(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (HAGEN, *A.* **38**, 271). Tetragonal trapezoedrisch; die Krystalle zeigen optische Drehung (TR., *Z. Kr.* **31**, 171; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 297). Wird an der Luft rasch trübe (TR.), bei 100° wasserfrei (HAG.). — $CuC_4H_4O_5 + H_2O$ (bei 100°). Dunkelgrüne amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (LUCK, *A.* **54**, 117). — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2 + 5H_2O$ (über konz. Schwefelsäure getrocknet). Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser (LIEBIG, *A.* **26**, 137). — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2 + 7H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle. Wird beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum blau (LI., *A.* **26**, 138). — Über die optische Drehung und Rotationsdispersion von komplexem Alkali-kupfer-l-malat vgl. GROSSMANN, LOEB, *C.* **1908** II, 1996. — $Ag_2C_4H_4O_5$. Körniger Niederschlag (LI., *Ann. d. Physik* **26**, 198, 200; *A.* **5**, 147; HAG., *A.* **38**, 272). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,119 g, bei 25° 0,1216 g; unlöslich in Alkohol (D: 0,8092) (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 414).

$(NH_4)_2[Be_2O(C_4H_4O_5)_2] + H_2O$ (Ammonium-monoberyllium-l-malat). Glasige Masse. Optische Drehung in wäßr. Lösung: ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3435. — $(NH_4)_2[Be_4O_2(C_4H_3O_5)_2] + 4H_2O$ (Ammonium-diberyllium-l-malat). Krystalle. Optische Drehung in wäßr. Lösung: R., IT., *B.* **32**, 3433). — $Na_2[Be_4O_2(C_4H_3O_5)_2] + 7H_2O$. Krystalle. Optische Drehung in wäßr. Lösung: R., IT., *B.* **32**, 3433. Leitfähigkeit: R., IT. — $K_2[Be_4O_2(C_4H_3O_5)_2] + 5H_2O$. Krystalle. Optische Drehung in wäßr. Lösung: R., IT., *B.* **32**, 3433. Leitfähigkeit: R., IT. — $Ba[Be_4O_2(C_4H_3O_5)_2] + 6H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich (R., IT., *B.* **32**, 3432). — $Ba[Be_4O_2(C_4H_3O_5)_2] + 12H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich (R., IT., *B.* **32**, 3432). — $Mg(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Tetragonal trapezoedrische Pyramiden, die optische Drehung zeigen (TRAUBE, *Z. Kr.* **31**, 168; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 295). — $Mg(C_4H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Flache Säulen. Verliert bei 100° $2H_2O$ (HAGEN, *A.* **38**, 266). — $MgC_4H_4O_5$ (HAG., *A.* **38**, 266). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 537. — $MgC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monoklin sphenoidisch (TR., *Z. Kr.* **31**, 169; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 299). — $MgC_4H_4O_5 + 5H_2O$. Rhombisch bisphenoidische Prismen (TR., *Z. Kr.* **31**, 169; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 301). Verliert bei 100° $4H_2O$ (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **28**, 202; *A.* **5**, 148; HAG., *A.* **38**, 265). — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$ (HAG., *A.* **38**, 263; BERTAGNINI, *J.* **1855**, 478; IWIG, HECHT, *A.* **233**, 166; E. SCHMIDT, *Ar.* **224**, 536; vgl. BRACONNOT, *A. ch.* [2] **6**, 247; LIEBIG, *A.* **26**, 136; ORDONNEAU, *Bl.* [3] **6**, 264; **23**, 11). Rhombisch bisphenoidisch (vgl. PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 57; **38**, 439; *J.* **1851**, 392; **1853**, 410; *A.* **82**, 333; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 298). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,287 Tle., bei 45° 8,514 Tle., bei 57° 32,236 Tle. (berechnet auf wasserfreies Salz) (IW., HE.). Scheidet sich trotz der geringen Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur bei der Bildung nur allmählich aus dem Reaktionsgemisch ab (IW., HE.). Von etwa 60° an erfolgt Zersetzung der wäßr. Lösung des sauren Calcium-l-malats unter Bildung von neutralem Calcium-l-malat und freier l-Äpfelsäure (IW., HE.). Über optische Drehung in wäßr. Lösung vgl. PAST., *A. ch.* [3] **31**, 85. — Neutrales Calcium-l-malat. Enthält, bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden, $3H_2O$ (DESSAIGNES, CHAUTARD in *Gm.* **2**, 346; IW., HE., *A.* **233**, 168; TR., *Z. Kr.* **31**, 166) in der Wärme abgeschieden $1^1/_2H_2O$ (IW., HE.; H. ERDMANN, *B.* **32**, 3352) bezw. $1H_2O$ (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 413). Abweichende Angaben über den Wassergehalt finden sich bei BRA., *A. ch.* [2] **6**, 245; LI., *A.* **26**, 135; HAG., *A.* **38**, 261, 262; O., *Bl.* [3] **6**, 264; **23**, 10, 11. Das Trihydrat ist rhombisch bisphenoidisch (TR.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 299). Für seine Löslichkeit wurde gefunden: 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,839 Tle. (berechnet auf wasserfreies Salz) (IW., HE.); die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, wohl unter Bildung niedrigerer Hydrate (IW., HE.; vgl. CANTONI, BASADONNA, *Bl.* [3] **35**, 730, 732). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,9214 g, bei 25° 0,8552 g des Monohydrats (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 413). Trotz der geringen Löslichkeit, die neutrales Calcium-l-malat in Wasser zeigt, scheidet sich das Salz bei der Bildung nur schwierig aus dem Reaktionsgemisch ab (vgl. BRA.; PAST., *A. ch.* [3] **31**, 85; IW., HE.; CANTONI, VERATIELTI, *G.* **33** II, 139). 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,0049 g, bei 25° 0,00586 g des Monohydrats (PAR., HÜ.). Optische Drehung von Calcium-l-malat in wäßr. Lösung: PAST., *A. ch.* [3] **31**, 86; *A.* **80**, 149; BREMER, *R.* **3**, 164. — $CaC_4H_4O_5 + Ca(OH)_2 + 9$ (?) H_2O. Körnige kleistrige Masse (IW., HE., *A.* **233**, 171). — $Sr(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. Rhombisch bisphenoidisch (TR., *Z. Kr.* **31**, 167; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 298). — Neutrales Strontium-l-malat. Über die Löslichkeit in Wasser vgl.: WHEELER, MARRIOTT, *Am. Soc.* **27**, 297; CAN., BAS., *Bl.* [3] **35**, 730; s. auch CANT., V., *G.* **33** II, 142. — $SrC_4H_4O_5 + H_2O$. Krystalle (WH., MAR.). — $SrC_4H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Warzen (HAG., *A.* **38**, 273). — $SrC_4H_4O_5 + 4H_2O$. Wurde in verschiedenen Krystallausbildungen erhalten (vgl. CASTORO, *L. V. St.* **56**, 424; WH., MAR.). — $BaC_4H_4O_5$ (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **28**, 203; *A.* **5**, 149; **26**, 136; HAG., *A.* **38**, 272). 100 g Wasser lösen bei 18° 1,24 g, bei 25° 1,3631 g (PAR., HÜ., *Ar.* **241**, 414). Zur Löslichkeit in Wasser vgl. auch CAN., BAS., *Bl.* [3] **35**, 730; s. ferner CAN., V., *G.* **33** II, 141. 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,0038 g, bei 25° 0,0039 g (PAR., HÜ.). Optische Drehung in wäßr. Lösung: SCHNEIDER, *A.* **207**, 277; vgl. auch WALDEN, LUTZ, *B.* **30**, 2798. — $BaC_4H_4O_5 + H_2O$.

Schuppen. Sehr leicht löslich. Verliert bei 30° die Hälfte des Wassers; wird bei 100° wasserfrei (HAG., *A.* **38**, 272). — $BaC_4H_4O_5 + 2H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser (LI., *A.* **26**, 136). — $Ba[Be_4O_2(C_4H_3O_5)_2] + 6$ und $12H_2O$ (Bariumdiberyllium-l-malat) s. S. 426 bei Alkalidiberyllium-l-malaten. — $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$ (HAG., *A.* **38**, 269; vgl. BRACONNOT, *A. ch.* [2] **6**, 253). Tetragonal trapezoedrisch; D^{20}: 1,701; zeigt sowohl in krystallisierter Form wie in wäßr. Lösung Linksdrehung (TR., *C.* **1898** II, 246; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 297). — $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 4(?)H_2O$ Krystalle. Löst sich in 32 Tln. Wasser von 15°. Verliert beim Erhitzen $2H_2O$ (BRA., *A. ch.* [2] **6**, 252; vgl. *Gm.* **2**, 350). — $ZnC_4H_4O_5 + 3H_2O$ (vgl. BRA., *A. ch.* [2] **6**, 252; LI., *Ann. d. Physik* **18**, 365; *A.* **5**, 148; HAG., *A.* **38**, 267, 268). Monoklin sphenoidisch; wurde in zwei verschiedenen Ausbildungsformen erhalten (HANDL, *J.* **1859**, 289; TR., *Z. Kr.* **31**, 170; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 300). Löst sich in 55 Tln. Wasser von 12° (BRA.). — $3ZnC_4H_4O_5 + ZnO + 3H_2O$ (bei 100°). Gallerte, wird bei langem Kochen pulverig. Verliert bei 200° 4 Mol. H_2O unter partiellem Übergang in Fumarsäure (HAG., *A.* **38**, 269).

$Ce_2(C_4H_4O_5)_3 + C_4H_6O_5 + 6H_2O$. Weißer schleimiger Niederschlag (aus konz. wäßr. Lösung durch Alkohol). 1 Liter der bei 22,5° gesättigten wäßr. Lösung enthält 11,58 g wasserfreies Salz (RIMBACH, KILIAN, *A.* **368**, 113). — $Ce_2(C_4H_4O_5)_3 + 8H_2O$. Amorph, weiß. 1 Liter der bei 21° gesättigten wäßr. Lösung enthält 2,484 g wasserfreies Salz (RIM., KIL.).

$2TiO_2 + C_4H_6O_5 + 6H_2O$. Mikroskopische Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser (BERG, *Z. a. Ch.* **15**, 328). — $2TiO_2 + C_4H_6O_5 + 3NH_3 + 3H_2O$. Verliert an der Luft $1NH_3$ (BERG). — $Zr(C_4H_3O_5K)_2 + KC_4H_5O_5 + C_4H_6O_5 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (MANDL, *Z. a. Ch.* **37**, 280). — $Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (HABER, *M.* **18**, 696). — $(NH_4)_2[ThO(C_4H_4O_5)_2] + 4H_2O$ (Ammonium-thorium-di-l-malat). Glasige Masse (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 446). Optische Drehung in wäßr. Lösung: RO., SA., DA. — $Na_2[ThO(C_4H_4O_5)_2] + 6H_2O$. Glasige Masse. Optische Drehung in wäßr. Lösung: RO., SA., DA. — $K_2[ThO(C_4H_4O_5)_2] + 4H_2O$. Glasige Masse. Optische Drehung in wäßr. Lösung: RO., SA., DA. — $PbC_4H_4O_5 + 3H_2O$ (LIEBIG in *Gm.* **2**, 351; vgl. auch Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER, Bd. I [Braunschweig 1842], S. 101; PELOUZE, *A.* **11**, 264; LUCK, *A.* **54**, 116). Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag; schmilzt unter siedendem Wasser harzartig zusammen (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **6**, 254; vgl. PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 59; *J.* **1851**, 393; *A.* **82**, 334). Diese Eigenschaften dienen zum Nachweis (vgl. S. 424) der l-Äpfelsäure. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,0288 g, bei 25° 0,06504 g; 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° und bei 25° 0,0048 g (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 413). — Basisches Blei-l-malat. Vgl. darüber: BRA., *A. ch.* [2] **6**, 256; PAST., *A. ch.* [3] **34**, 60, 61; *J.* **1851**, 393; *A.* **82**, 334; OTTO, *A.* **127**, 177.

$2Sb_2O[C_4H_4O_5NH_4]_4 + Sb_2O(C_4H_5O_5)_4 + 20H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in verdünntem Alkohol (HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1452; vgl. auch PASTEUR, *A. ch.* [3] **31**, 87). — $2Sb_2O[C_4H_4O_5K]_4 + Sb_2O(C_4H_5O_5)_4 + 7H_2O$ (HEND., BARR, *Soc.* **69**, 1452). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol (HEND., PRENTICE, *Soc.* **67**, 1035). — $BiC_4H_3O_5 + H_2O$. Sphäroidische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (TELLE, *Ar.* **246**, 494).

Molybdänyl-l-äpfelsäuren. Über das optische Drehungsvermögen der (z. T. nur in Lösung erhaltenen) Alkalisalze verschiedener Molybdänyl-l-äpfelsäuren in Wasser vgl.: GERNEZ, *C. r.* **109**, 151, 769; **110**, 529; **111**, 792; ITZIG, *B.* **34**, 2393 ff.; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **37**, 85; *Ph. Ch.* **56**, 577 ff. Über elektrische Leitfähigkeit von Molybdänyl-l-äpfelsäuren bezw. ihren Alkalisalzen vgl.: ROSENHEIM, BERTHEIM, *Z. a. Ch.* **34**, 442; GR., KRÄMER, *B.* **36**, 1607; *Z. a. Ch.* **41**, 50; RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 401. Einw. von H_2O_2: MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **18** II, 261. — $(NH_4)_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2]$ (Ammonium-molybdänyl-di-l-malat). Weißes krystallinisches Pulver. Löslich in Wasser (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 548). — $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] + 3H_2O$. Prismatische Krystalle (HEND., ORR, WHIT.). — $K_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] + 2H_2O$. Flache Prismen (HEND., ORR, WHIT.). — Über ein Salz $Na[MoO_2(C_4H_3O_5)] + 1^1/_2H_2O$ vgl. HEND., ORR, WHIT., *Soc.* **75**, 549.

— Wolframyl-l-äpfelsäuren. Über das optische Drehungsvermögen der (meist nur in Lösung erhaltenen) Alkalisalze verschiedener Wolframyl-l-äpfelsäuren in Wasser vgl.: GER., *C. r.* **110**, 1365; GR., PÖ., *Ph. Ch.* **56**, 595. Über elektrische Leitfähigkeit vgl. GR., KR., *Z. a. Ch.* **41**, 50. — $(NH_4)_2[WO_2(C_4H_4O_5)_2] + ^1/_2H_2O$ (Ammonium-wolframyl-di-l-malat). Blättchen. Leicht löslich in Wasser (HEND., ORR, WHIT., *Soc.* **75**, 550). — $Na_2[WO_2(C_4H_4O_5)_2]$. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol (HEND., ORR, WHIT.). — $K_2[WO_2(C_4H_4O_5)_2]$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HEND., ORR, WHIT.). — $H_2[UO_3(C_4H_4O_5)]$ (Uranyl-l-äpfelsäure). Amorphe, gelbe, in Wasser leicht lösliche Substanz. $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser: −342,9° [c = 0.8504 (bezogen auf Äpfelsäure)] (ITZIG, *B.* **34**, 3826). — $NaH[UO_3(C_4H_4O_5)] + 2H_2O$. Gelb, amorph, in Wasser leicht löslich (I.). $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser: −508,7° [c = 0,8978 (bezogen auf l-Äpfelsäure)] (I., *B.* **34**, 3827; vgl. auch WALDEN, *B.* **30**, 2890).

$Mn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Blaßrötliche, tetragonal trapezoedrische Pyramiden, die optische Drehung zeigen (H. TRAUBE, *Z. Kr.* **31**, 173; vgl. HANDL, *J.* **1859**, 289; v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 622; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 296). — $MnC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Schwach rötliche, monoklin sphenoidische Kryställchen (TR., *Z. Kr.* **31**, 174; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 299). — $MnC_4H_4O_5 + 4H_2O$. Rhombisch bisphenoidische Prismen (TR., *Z. Kr.* **31**, 175; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 300). — $Fe_2(C_4H_4O_5)_3 + 2Fe(OH)_3 + H_2O$. Gelbes amorphes Pulver. Löslich in Wasser und in Alkalimalatlösungen (ROSENTHALER, SIEBECK, *Ar.* **246**, 54). — $Co(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Dunkelrote, tetragonal trapezoedrische Kryställchen, die optische Drehung zeigen (TR., *Z. Kr.* **31**, 175; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 297). — $CoC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Tiefrote, monoklin sphenoidische Kryställchen (TR., *Z. Kr.* **31**, 176; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 300). Über elektrische Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsbestimmung vgl. TOWER, *Am. Soc.* **24**, 1014, 1017. — $Ni(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Grüne, tetragonal trapezoedrische Tafeln oder Pyramiden, die optische Drehung zeigen (TR., *Z. Kr.* **31**, 177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 296). — Über elektrische Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsbestimmung von neutralem Nickel-l-malat vgl. To., *Am. Soc.* **24**, 1014, 1016.

Harnstoff-l-malat $CH_4ON_2 + C_4H_6O_5$. Sechsseitige, monokline (sphenoidische) Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 657; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 546).

Funktionelle Derivate der l-Äpfelsäure.

Linksdrehende Methoxy-bernsteinsäure, Methyläther-l-äpfelsäure, Methylo-l-äpfelsäure $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Methoxybernsteinsäure (S. 437) mittels Cinchonins; das saure Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Methoxybernsteinsäure ist schwerer löslich als das der linksdrehenden (PURDIE, W. MARSHALL, *Soc.* **63**, 218; P., BOLAM, *Soc.* **67**, 944). Durch Spaltung der inakt. Methoxybernsteinsäure mittels Strychnins; sowohl das neutrale als auch das saure Strychninsalz der linksdrehenden Methoxybernsteinsäure ist schwerer löslich als das entsprechend zusammengesetzte Salz der rechtsdrehenden Methoxybernsteinsäure (P., B., *Soc.* **67**, 946; P., WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 959, 963). — F: 89° (P., M.). $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-32,94°$ (p = 10,4700) (P., M.). $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser: $-32,70°$ (c = 22,0353); $[\alpha]_D^{17}$ in Aceton: $-58,18°$ (c = 15,6140); $[\alpha]_D^{13}$ in Essigester: $-62,93°$ (c = 19,0770) (P., B.). — Saures Ammoniumsalz. Krystallinisch. $[\alpha]_D$ in Wasser: $-25,85°$ (c = 8,7740) (P., M.). — $KC_5H_7O_5$ (bei 100°). Krystalle. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-23,59°$ (c = 4,0458) (P., M.). — $Ag_2C_5H_6O_5$ (P., WI., *Soc.* **67**, 969). — Neutrales Calciumsalz. 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 5,6 Tle. $[\alpha]_D$ in Wasser: $+10,03°$ (c = 5,4816); $[\alpha]_D^{14,5}$: $+4,30°$ (c = 2,2100) (P., M.).

Linksdrehende Äthoxy-bernsteinsäure, Äthyläther-l-äpfelsäure $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Äthoxybernsteinsäure (S. 437) mittels Strychnins; am wenigsten löslich von den vier möglichen Strychninsalzen (nämlich saures und neutrales Strychninsalz der rechtsdrehenden und saures und neutrales Strychninsalz der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure) ist das neutrale Strychninsalz der rechtsdrehenden Äthoxybernsteinsäure, während unter den sauren Salzen das Strychninsalz der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure weniger löslich ist als das der rechtsdrehenden (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 961). Auch durch Spaltung der inakt. Äthoxybernsteinsäure mittels Cinchonidins wurde (optisch weniger einheitliche) linksdrehende Äthoxybernsteinsäure erhalten (PU., WALKER, *Soc.* **63**, 237). Der Diäthylester der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure (S. 431) entsteht beim Erwärmen des Diäthylesters der l-Äpfelsäure (S. 430) mit Äthyljodid und Silberoxyd (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 157). — Hygroskopische Krystalle. F: (unscharf) 76—80° (PU., WI.). $[\alpha]_D^{5}$ in Wasser (für ein nicht ganz reines Präparat): $-31,14°$ (c = 8,0588) (PU., PI.). $[\alpha]_D^{11}$ in Aceton: $-66,48°$ (c = 1,5306) (PU., WI.). — $NH_4C_6H_9O_5 + H_2O$. Rhombisch bisphenoidische (H. MARSHALL, *Soc.* **67**, 967) Tafeln oder Prismen. $[\alpha]_D^{11}$ in Wasser: $-29,49°$ (c = 4,9000) [c berechnet auf wasserhaltiges Salz] (PU., WI.). — $Ag_2C_6H_8O_5$. Nädelchen (PU., WI.).

Linksdrehende [Propyloxy]-bernsteinsäure, Propyläther-l-äpfelsäure $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Propyloxybernsteinsäure (S. 437) mittels Strychnins; sowohl das neutrale als auch das saure Strychninsalz der linksdrehenden Propyloxybernsteinsäure ist schwerer löslich als das entsprechend zusammengesetzte Salz der rechtsdrehenden Propyloxybernsteinsäure (PURDIE, BOLAM, *Soc.* **67**, 952). — F: 67°. Sehr hygroskopisch. $[\alpha]_D^{13}$ in Wasser: $-36,40°$ (c = 7,7600); $[\alpha]_D^{12}$ in Aceton: $-64,39°$ (c = 2,2752). — $CaC_7H_{10}O_5$ (bei 100°). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 3,44 Tle. $[\alpha]_D$ in Wasser: $-13,55°$ (c = 3,3095); $[\alpha]_D^{8}$ in Wasser: $-14,49°$ (c = 2,6030). — $BaC_7H_{10}O_5$ (bei 150°). Schuppen. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-10,00°$ (c = 3,649); $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-10,45°$ (c = 1,4596).

Linksdrehende [Isopropyloxy]-bernsteinsäure, Isopropyläther-l-äpfelsäure $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Diisopropyl-

esters (S. 433) mit heißer wäßrig-alkoholischer Barytlösung (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 289). — Krystallinisch. Sehr zerfließlich. Ohne scharfen Schmelzpunkt. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-35,29^0$ (c = 3,3583), $-36,26^0$ (c = 10,0036). — Saures Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-31,78^0$ (c = 1,6992). — $K_2C_7H_{10}O_5$ (bei 100^0). $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-19,02^0$ (c = 3,9820). — $CaC_7H_{10}O_5$ (bei 110^0). Dünne Schuppen. Schwer löslich in kaltem, noch weniger in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: $-19,57^0$ (c = 1,635). — $BaC_7H_{10}O_5$ (bei $130-140^0$). Undeutlich krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. In Wasser ist $[\alpha]_D^{19}$: $-7,93^0$ (c = 12,95), $-10,50^0$ (c = 6,475), $[\alpha]_D^{20}$: $-12,16^0$ (c = 3,085).

Linksdrehende [Isobutyloxy]-bernsteinsäure, Isobutyläther-l-äpfelsäure $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Isobutyljodid auf Silber-l-malat (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 155). — $Na_2C_8H_{12}O_5$. $[\alpha]_D$ in Wasser: $-27,8^0$ (c = 1,888). — $BaC_8H_{12}O_5$ (bei 160^0). $[\alpha]_D^{17}$ in Wasser: $-21,4^0$ (c = 0,9132).

Linksdrehende Acetoxy-bernsteinsäure, Acetyl-l-äpfelsäure $C_6H_8O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf l-Äpfelsäure entsteht Acetyl-l-äpfelsäureanhydrid (Syst. No. 2528), welches mit Wasser bezw. feuchtem Chloroform Acetyl-l-äpfelsäure liefert (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* **254**, 165, 166; COLSON, *C. r.* **116**, 818; GUYE, *C. r.* **116**, 1135). — Krystallinisch. F: 132^0 (A., B.), 139^0 (C.); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei $130-131^0$, bei raschem höher, unter Zersetzung (G.). In Wasser (C.; G.) und in Aceton (G.) linksdrehend. Wird von Wasser verseift (A., B.; G.). — Spaltet sich beim Erhitzen in Essigsäure und Maleinsäure (G.). Verseifungsgeschwindigkeit: RATH, *A.* **358**, 110.

Linksdrehende [Propionyloxy]-bernsteinsäure, Propionyl-l-äpfelsäure $C_7H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Analog Acetyl-l-äpfelsäure (GUYE, *C. r.* **116**, 1136). — Krystalle (aus Chloroform). In Chloroform linksdrehend. — Zerfällt bei 130^0 in Propionsäure und Maleinsäure.

Nitrat der l-Äpfelsäure, „Nitroäpfelsäure" $C_4H_5O_7N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 20 g l-Äpfelsäure in 20 g Salpetersäure (D: 1,45) mit 20 g konz. Schwefelsäure (DUVAL, *Bl.* [3] **29**, 679). — Nadeln aus Wasser. F: 115^0 (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin.

β-Monomethylester der l-Äpfelsäure $C_5H_8O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Verseifung des Dimethylesters der l-Äpfelsäure mit Kalilauge (LUTZ, *C.* **1900** II, 1012; *B.* **35**, 2464; vgl. DEMONDESIR, *C. r.* **33**, 229; *A.* **80**, 302). — Liefert mit Ammoniak das β-Monoamid der l-Äpfelsäure (S. 435).

Linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-dimethylester, Dimethylester der l-Äpfelsäure $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine (zwecks möglichster Vermeidung der Bildung von Fumarsäureester) stark abgekühlte Lösung von l-Äpfelsäure in einem großen Überschuß von Methylalkohol (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1952; A., REITTER, *Ph. Ch.* **16**, 493; vgl. DEMONDESIR, *C. r.* **33**, 227; *A.* **80**, 302). — Flüssig. Kp: 242^0; Kp_{12}: 122^0 (A., R.). Kp_{10}: 125^0 (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 248); Kp_{11}: 129^0 (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 339). D_4^{20}: 1,2334 (A., R.), 1,2337 (WA., *Ph. Ch.* **17**, 248), 1,2301 (F., WH.). $D_{24,6}^{24,6}$: 1,2386 (A., BENNERT, *A.* **254**, 165); D_4^{100}: 1,1442 (WA., *Ph. Ch.* **55**, 28). Kryoskopisches Verhalten des Äpfelsäuredimethylester in Bernsteinsäuredimethylester: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 188. Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen: WA., *B.* **38**, 386; **39**, 666. n_D^{20}: 1,4425 (WA., *Ph. Ch.* **17**, 248). $[\alpha]_D^{20}$: $-6,883^0$ (A., R.), $-6,85^0$ (WA., *Ph. Ch.* **17**, 249), $-6,84^0$ (F., WH.). Einfluß der Temperatur auf das Drehungsvermögen: WA., *B.* **38**, 365; *Ph. Ch.* **55**, 28. Drehungsvermögen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: WA., *B.* **38**, 371, 399; **39**, 671. Veränderung der Drehung von l-Äpfelsäure-dimethylester, in dem etwas Anis-syn-aldoxim gelöst ist, mit fortschreitender Umlagerung desselben in Anis-anti-aldoxim: PATTERSON, MC MILLAN, *B.* **40**, 2568. Beziehung zwischen optischer Drehung und Mol.-Gew. in verschiedenen Lösungsmitteln: WA., *B.* **38**, 386, 388; **39**, 674; **40**, 2471; vgl. P., *B.* **38**, 4100; **41**, 113; P., THOMSON, *B.* **40**, 1247. Rotationsdispersion des unvermischten Äpfelsäuredimethylesters bei verschiedenen Temperaturen: WA., *B.* **38**, 365; *Ph. Ch.* **55**, 28; Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: WA., *Ph. Ch.* **55**, 44. Elektrische Leitfähigkeit: WA., *B.* **38**, 392. — l-Äpfelsäure-dimethylester zerfällt bei längerem Erhitzen (A., R.) in Fumarsäuredimethylester und Wasser (A., BE.). Liefert mit Phosphorpentahalogeniden in Chloroform rechtsdrehende Halogenbernsteinsäuredimethylester (WA., *B.* **28**, 1290, 1291). Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt (A., BE.).

Linksdrehender Äthoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Äthyläther-l-äpfelsäure-dimethylester $C_8H_{14}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silber-

salz der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure und Methyljodid (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 970). — Kp_{12}: 110°. D_4^{19}: 1,1080. $[\alpha]_D^{13}$: −61,13°.

Linksdrehender Acetoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Acetyl-l-äpfelsäure-dimethylester $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-dimethylester und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1952). Durch Veresterung von Acetyl-l-äpfelsäure (A., BENNERT, *A.* **254**, 166). — Kp_{12}: 131,8—132° (A., REITTER, *Ph. Ch.* **16**, 495); Kp_{35}: 157° (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 256). D_4^{20}: 1,1983 (A., R.), 1,1977 (PATTERSON, THOMSON, *B.* **40**, 1254), 1,1975 (W., *Ph. Ch.* **17**, 256), 1,1950 (W., *Ph. Ch.* **55**, 32); Dichten zwischen 13° und 141°: P., TH. Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen: W., *B.* **38**, 387; **39**, 667; P., TH. n_D^{20}: 1,4318 (W., *Ph. Ch.* **17**, 256). $[\alpha]_D^{20}$: −22,864° (A., R.), −22,92° (W., *Ph. Ch.* **17**, 256). Optische Drehung zwischen 13° und 133°: P., TH. Über den Einfluß der Temperatur auf das Drehungsvermögen vgl. auch W., *B.* **38**, 364, 366; *Ph. Ch.* **55**, 32. Drehungsvermögen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: W., *B.* **38**, 387, 400; **39**, 673; P., TH. Beziehungen zwischen optischer Drehung und Mol.-Gew. in verschiedenen Lösungsmitteln: W., *B.* **38**, 387, 388; **39**, 674; **40**, 2471; P., *B.* **38**, 4095, 4098; **41**, 113; P., TH. Beziehung zwischen optischer Drehung und Lösungsvolumen in verschiedenen Lösungsmitteln: P., TH. Rotationsdispersion des unvermischten Acetyläpfelsäuredimethylesters bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 32. Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: W., *Ph. Ch.* **55**, 47. — Acetyläpfelsäuredimethylester zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Fumarsäuredimethylester und Essigsäure (A., B.; A., R.).

Linksdrehender [Chloracetoxy]-bernsteinsäure-dimethylester, [Chloracetyl]-l-äpfelsäure-dimethylester $C_8H_{11}O_6Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{37}: 187—188°; D_4^{20}: 1,3062; n_D^{20}: 1,4530; $[\alpha]_D^{20}$: −23,30° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 260).

Linksdrehender [Bromacetoxy]-bernsteinsäure-dimethylester, [Bromacetyl]-l-äpfelsäure-dimethylester $C_8H_{11}O_6Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{22}: 194—195°; D_4^{20}: 1,5072; n_D^{20}: 1,4680; $[\alpha]_D^{20}$: −22,40° (W., *Ph. Ch.* **17**, 261); Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 37.

Linksdrehender [Propionyloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Propionyl-l-äpfelsäure-dimethylester $C_9H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_8: 145—147° (korr.); D_4^{20}: 1,1609; n_D^{20}: 1,4328; $[\alpha]_D^{20}$: −22,94° (W., *Ph. Ch.* **17**, 258). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 33.

Linksdrehender [Butyryloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Butyryl-l-äpfelsäure-dimethylester $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{10}: 150° (korr.); D_4^{20}: 1,1317; n_D^{20}: 1,4342; $[\alpha]_D^{20}$: −22,44° (W., *Ph. Ch.* **17**, 259); Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 34.

Linksdrehender [Isobutyryloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Isobutyryl-l-äpfelsäure-dimethylester $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_8: 140° (korr.); D_4^{20}: 1,1255; n_D^{20}: 1,4310; $[\alpha]_D^{20}$: −22,36° (W., *Ph. Ch.* **17**, 260); Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 34.

Linksdrehender [Isovaleryloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Isovaleryl-l-äpfelsäure-dimethylester $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{10}: 158—160° (korr.); D_4^{20}: 1,1034; n_D^{20}: 1,4350; $[\alpha]_D^{20}$: −22,39° (W., *Ph. Ch.* **17**, 260). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 35.

Dimethylester des Nitrats der l-Äpfelsäure, „Nitroäpfelsäure-dimethylester" $C_6H_9O_7N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-dimethylester (S. **429**) und einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 0° (WALDEN, *B.* **35**, 4363). — Krystalle. F: 24—25°. D_4^{20}: 1,3184; n_D^{20}: 1,4390; $[\alpha]_D$: −33,01° (W., *B.* **35**, 4364); $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform: −18,80° (c = 4,0) (W., *Ph. Ch.* **17**, 257).

Linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-diäthylester, Diäthylester der l-Äpfelsäure $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine (zwecks möglichster Vermeidung der Bildung von Fumarsäureester) stark abgekühlte Lösung von l-Äpfelsäure in einem großen Überschuß von Äthylalkohol (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1952; A., REITTER, *Ph. Ch.* **16**, 493; vgl. DEMONDESIR, *C. r.* **33**, 227; *A.* **80**, 302; PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **69**, 822). Besser durch mehrstündiges Kochen von l-Äpfelsäure mit 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Äthylalkohol (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3255; REITTER, *Ph. Ch.* **36**, 135). Der aus Silber-l-malat und Äthyljodid erhältliche l-Äpfelsäure-diäthylester (vgl. HENRY, *A.* **156**, 177 Anm.) ist durch eine geringe Beimengung des (stärker aktiven) Äthyläther-l-äpfelsäure-diäthylesters verunreinigt (PU., WI.; PU., LANDER, *Soc.* **73**, 293; PU., PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 154). — Kp: 253°; Kp_{12}: 129,2—129,6° (A., R.); Kp_{25}: 149° (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 248); Kp_{15}: 128—131° (ANDREONI, *B.* **13**, 1394), 131° (PU., WI.); Kp_{11}: 129—132° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **75**, 339). D_4^{17}: 1,1320

(Pu., Wi.); D_4^{20}: 1,1280 (A., R.), 1,1290 (Wa., *Ph. Ch.* **55**, 28), 1,1294 (Wa., *Ph. Ch.* **17**, 248), 1,1340 (Fr., Wh.). D_4^{100}: 1,0366 (Wa., *Ph. Ch.* **55**, 28). Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen: Wa., *B.* **38**, 387; **39**, 667. n_D^{20}: 1,4362: Wa., *Ph. Ch.* **17**, 248. $[\alpha]_D^{20}$: −10,18° (Wa., *Ph. Ch.* **17**, 248), −10,44° (Fr., Wh.), −10,645° (A., R.). $[\alpha]_D^{11}$: −10,30° (Pu., Wi.). Einfluß der Temperatur auf das Drehungsvermögen: Wa., *B.* **38**, 365; *Ph. Ch.* **55**, 28. Drehungsvermögen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: Wa., *B.* **38**, 399; **39**, 672. Veränderung der Drehung von l-Äpfelsäure-diäthylester, in dem etwas Anis-syn-aldoxim gelöst ist, mit fortschreitender Umlagerung desselben in Anis-anti-aldoxim: Patterson, Mc Millan, *B.* **40**, 2569. Beziehung zwischen optischer Drehung und Mol.-Gew. in verschiedenen Lösungsmitteln: Wa., *B.* **38**, 387, 388; **39**, 674; **40**, 2471; vgl. Pa., *B.* **38**, 4090; **41**, 116; Pa., Thomson, *B.* **40**, 1243. Rotationsdispersion des unvermischten l-Äpfelsäure-diäthylesters bei verschiedenen Temperaturen: Guye, Jordan, *C. r.* **122**, 884; Wa., *Ph. Ch.* **55**, 28. Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: Wa., *Ph. Ch.* **55**, 46. Elektrisches Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante: Wa., *Ph. Ch.* **46**. 176. — l-Äpfelsäure-diäthylester liefert mit Phosphorpentahalogenid (ohne Lösungsmittel) Fumarsäurediäthylester (Henry, *A.* **156**, 177), in Chloroform rechtsdrehenden Halogenbernsteinsäurediäthylester (Wa., *B.* **28**, 1291). Gibt mit Äthyljodid und Silberoxyd Äthyläther-l-äpfelsäure-diäthylester (Purdie, Pitkeathly, *Soc.* **75**, 157). Hydrolyse durch Pankreassaft: Morel, Terroine, *C. r.* **149**, 238.

Linksdrehender Methoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Methyläther-l-äpfelsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden Methoxybernsteinsäure und Äthyljodid (Purdie, Williamson, *Soc.* **67**, 970). — Kp_{28}: 136°. D_4^{18}: 1,0705. $[\alpha]_D^{18}$: −50,11°.

Linksdrehender Äthoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Äthyläther-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester, Äthyljodid und Silberoxyd (Purdie, Pitkeathly, *Soc.* **75**, 157; vgl. Andreoni, *B.* **13**, 1394). Bei der Einw. von Äthyljodid auf Silber-l-malat entsteht neben viel l-Äpfelsäure-diäthylester wenig (davon nicht rein abtrennbarer) Äthyläther-l-äpfelsäure-diäthylester (Pu., Lander, *Soc.* **73**, 293; Pu., Pi., *Soc.* **75**, 154). — Kp_{15}: 118—120° (A.); Kp_{10}: 124°; D_4^0: 1,0501; $[\alpha]_D^0$: −54,14° (für die mit etwas Fumarsäurediäthylester verunreinigte Verbindung) (Pu., Pi.; vgl. auch Walden, *Ph. Ch.* **17**, 252; Pu., Williamson, *Soc.* **69**, 819).

Linksdrehender Acetoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Acetyl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Acetylchlorid (Wislicenus, *A.* **129**, 181; Anschütz, *B.* **18**, 1952). — Kp_{729}: 265,7° (korr.) (Wis.) unter Zersetzung (A.); Kp_{13}: 141,2—141,4° (A., Reitter, *Ph. Ch.* **16**, 495), 145° (Purdie, Williamson, *Soc.* **69**, 824); Kp_{10}: 137° (A.), 145° (korr.) (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 252). D_4^{20}: 1,1169 (A., R.), 1,1168 (Wa., *Ph. Ch.* **17**, 252); D_4^{11}: 1,1238 (P., Will.). n_D^{20}: 1,4295 (Wa., *Ph. Ch.* **17**, 252). $[\alpha]_D^{20}$: −22,52° (Wa., *Ph. Ch.* **17**, 252), −22,601° (A., R., vgl. Reitter, *Ph. Ch.* **36**, 163); $[\alpha]_D^{11}$: −21,58° (P., Will.). Rotationsdispersion: Wa., *Ph. Ch.* **55**, 32. — Acetyl-l-äpfelsäure-diäthylester spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Essigsäure ab (A.).

Linksdrehender [Bromacetoxy]-bernsteinsäure-diäthylester, [Bromacetyl]-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_6Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 178—182° (korr.); D_4^{20}: 1,3936; n_D^{20}: 1,4610; $[\alpha]_D^{20}$: −22,48° (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 261). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 37.

Linksdrehender [Propionyloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Propionyl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_9: 150° (korr.) (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 256); Kp_{12}: 150,6°; Kp_{18}: 160° (Reitter, *Ph. Ch.* **36**, 141). D_4^{20}: 1,0958 (Wal., *Ph. Ch.* **17**, 256), 1,0926 (R.); $D^{84,4}$: 1,0576 (Homfray, Guye, *Journ. de Chimie physique* **1**, 521; vgl. *C.* **1904** I, 780). n_D^{20}: 1,4308 (Wal., *Ph. Ch.* **17**, 256), 1,42887 (H., G.). $[\alpha]_D^{20}$: −22,20° (Wal., *Ph. Ch.* **17**, 256), −22,79° (R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: Wassmer, Guye, *C.* **1903** II, 1418; Wal., *Ph. Ch.* **55**, 33. Oberflächenspannung: H., G.

Linksdrehender [α-Brom-propionyloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, [α-Brom-propionyl]-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{11}H_{17}O_6Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 187—188° (korr.); D_4^{20}: 1,3325; n_D^{20}: 1,4561; $[\alpha]_D^{20}$: −22,48° (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 261).

Linksdrehender [Butyryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Butyryl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 162—163° (korr.) (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 258); Kp_{13}: 157° (Reitter, *Ph. Ch.* **36**, 142); Kp_{14}: 152—153° (Purdie, Williamson, *Soc.* **69**, 825). D_4^{11}: 1,0792 (P., Will.); D_4^{20}: 1,0736 (Wal.), 1,0735 (R.); $D^{84,4}$: 1,0380 (Homfray, Guye, *Journ. de Chimie physique* **1**, 522; vgl. *C.* **1904** I,

780). n_D^{20}: 1,4315 (WAL., *Ph. Ch.* **17**, 259), 1,43047 (H., G.). $[\alpha]_D^{15}$: −22,70 (P., WILL.); $[\alpha]_D^{20}$: −22,22° (WAL., *Ph. Ch.* **17**, 259), −22,75° (R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1418; WAL., *Ph. Ch.* **55**, 34. Oberflächenspannung: H., G.

Linksdrehender [α-Brom-butyryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, [α-Brom-butyryl]-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{12}H_{19}O_6Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 188—190° (korr.); D_4^{20}: 1,3059; n_D^{20}: 1,4568; $[\alpha]_D^{20}$: —24,76° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 262).

Linksdrehender [Isobutyryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Isobutyryl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 160° (korr.); D_4^{20}: 1,0688; n_D^{20}: 1,4285; $[\alpha]_D^{20}$: −21,99° (WAL., *Ph. Ch.* **17**, 259).

Linksdrehender [α-Brom-isobutyryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, [α-Brom-isobutyryl]-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{12}H_{19}O_6Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 177—180°; D_4^{20}: 1,2850; n_D^{20}: 1,4520; $[\alpha]_D^{20}$: −22,57° (WAL., *Ph. Ch.* **17**, 262).

Linksdrehender [n-Valeryl-oxy]-bernsteinsäure-diäthylester, n-Valeryl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{19}: 176—177° (REITTER, *Ph. Ch.* **36**, 142). D_4^{20}: 1,0551 (R.); $D^{54,4}$: 1,0225 (HOMFRAY, GUYE, *Journ. de Chimie physique* **1**, 523; vgl. *C.* **1904** I, 780). n_D^{20}: 1,43168 (H., G.). $[\alpha]_D^{20}$: −21,38° (R.). Oberflächenspannung: H., G.

Linksdrehender [Isovaleryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Isovaleryl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{13}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 168° (korr.); D_4^{20}: 1,0605; n_D^{20}: 1,4338; $[\alpha]_D^{20}$: −22,07° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 261); Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WAL., *Ph. Ch.* **55**, 36.

Linksdrehender [n-Capronyl-oxy]-bernsteinsäure-diäthylester, n-Capronyl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{17}: 182—182,6° (REITTER, *Ph. Ch.* **36**, 142). D_4^{20}: 1,0420 (R.). $D^{64,2}$: 1,0098 (HOMFRAY, GUYE, *Journ. de Chimie physique* **1**, 523; vgl. *C.* **1904** I, 780). n_D^{20}: 1,43348 (H., G.). $[\alpha]_D^{20}$: −20,30° (R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WASSMER, GUYE, *C.* **1903** II, 1418. Oberflächenspannung: H., G.

Linksdrehender [Önanthoyloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Önanthoyl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $Kp_{15,5}$: 191,6—192,2° (R., *Ph. Ch.* **36**, 142). D_4^{20}: 1,0289 (R.); $D^{55,4}$: 0,9977 (H., G., *Journ. de Chimie physique* **1**, 526; vgl. *C.* **1904** I, 780). n_D^{20}: 1,43499 (H., G.). $[\alpha]_D^{20}$: −19,30° (R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WAS., G., *C.* **1903** II, 1418. Oberflächenspannung: H., G.

Linksdrehender [Caprylyloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Caprylyl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{16}H_{28}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 199,4° (R., *Ph. Ch.* **36**, 142). D_4^{20}: 1,0162 (R.); D^{56}: 0,9841 (H., G., *Journ. de Chimie physique* **1**, 526; vgl. *C.* **1904** I, 780). n_D^{20}: 1,43639 (H., G.). $[\alpha]_D^{20}$: −18,21° (R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WAS., G., *C.* **1903** II, 1418. Oberflächenspannung: H., G.

Linksdrehender [Pelargonyloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Pelargonyl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{17}H_{30}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $Kp_{14,5}$: 206,8—208,8° (R., *Ph. Ch.* **36**, 143). D_4^{20}: 1,0073 (R.); $D^{55,2}$: 0,9766 (H., G., *Journ. de Chimie physique* **1**, 527; vgl. *C.* **1904** I, 780). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: H., G. n_D^{20}: 1,43820 (H., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —17,24° (R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WAS., G., *C.* **1903** II, 1418. Oberflächenspannung: H., G.

Linksdrehender [Caprinyloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Caprinyl-l-äpfelsäure-diäthylester $C_{18}H_{32}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $Kp_{13,5}$: 217,2—217,6° (R., *Ph. Ch.* **36**, 143). D_4^{20}: 1,0011 (R.); $D^{54,8}$: 0,9712 (H., G., *Journ. de Chimie physique* **1**, 527; vgl. *C.* **1904** I, 780). n_D^{20}: 1,43931 (H., G.). $[\alpha]_D^{20}$: −16,61° (R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WAS., G., *C.* **1903** II, 1418. Oberflächenspannung: H., G.

Diäthylester des Nitrats der l-Äpfelsäure, „Nitroäpfelsäure-diäthylester" $C_8H_{13}O_7N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester, rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 0° (HENRY, *B.* **3**, 532; WALDEN, *B.* **35**, 4364). — Flüssig. Erstarrt bei −70° zu einem farblosen Glase (WAL.). Kp_{25}: 148—151° (WAL.). D^{16}: 1,2024 (H.); D_4^{20}: 1,2090; n_D^{20}: 1,4325; $[\alpha]_D^{20}$: −31,24° (WAL.). Zeigt ätherischen Geruch; schmeckt anfangs schwach säuerlich, dann beißend und bitter (WAL.).

Linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-dipropylester, Dipropylester der l-Äpfelsäure $C_{10}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Ein-

leiten von Chlorwasserstoff in eine zwecks möglichster Vermeidung der Bildung von Fumarsäureester stark abgekühlte Lösung von l-Äpfelsäure in einem großen Überschuß von Propylalkohol (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1952; A., REITTER, *Ph. Ch.* **16**, 493). — Kp_{12}: 150° (A., R.); Kp_{10}: 152° (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 248). D_4^{20}: 1,0736 (A., R.), 1,0745 (W., *Ph. Ch.* **17**, 248). n_D^{20}: 1,4380 (W., *Ph. Ch.* **17**, 248). $[\alpha]_D^{20}$: −11,601° (A., R.), −11,62° (W., *Ph. Ch.* **17**, 248). Veränderung der Drehung von l-Äpfelsäure-dipropylester, in dem etwas Anis-syn-aldoxim gelöst ist, mit fortschreitender Umlagerung desselben in Anis-anti-aldoxim: PATTERSON, MC MILLAN, *B.* **40**, 2569. Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 29.

Linksdrehender Methoxy-bernsteinsäure-dipropylester, Methyläther-l-äpfelsäure-dipropylester $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden Methoxybernsteinsäure und Propyljodid (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 970). — Kp_{68}: 173—173,5°. D_4^{15}: 1,0419. $[\alpha]_D^{15}$: −45,21°.

Linksdrehender Äthoxy-bernsteinsäure-dipropylester, Äthyläther-l-äpfelsäure-dipropylester $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure und Propyljodid (P., WI., *Soc.* **67**, 970). — Kp_{17}: 147°. D_4^{7}: 1,0226. $[\alpha]_D^{7}$: −51,20°.

Linksdrehender Acetoxy-bernsteinsäure-dipropylester, Acetyl-l-äpfelsäure-dipropylester $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-dipropylester und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1952). — Kp_{12}: 158,6° bis 159,2° (A., REITTER, *Ph. Ch.* **16**, 495); Kp_{18}: 162—163° (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 252). D_4^{20}: 1,0729 (A., R.), 1,0724 (WA., *Ph. Ch.* **17**, 252). n_D^{20}: 1,4315 (WA., *Ph. Ch.* **17**, 252). $[\alpha]_D^{20}$: −22,85° (WA., *Ph. Ch.* **17**, 252), −22,675° (A., R.). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* **55**, 32.

Linksdrehender [Chloracetoxy]-bernsteinsäure-dipropylester, [Chloracetyl]-l-äpfelsäure-dipropylester $C_{12}H_{19}O_6Cl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 182—184° (korr.); D_4^{20}: 1,1566; n_D^{20}: 1,4465; $[\alpha]_D^{20}$: −23,52° (WA., *Ph. Ch.* **17**, 258).

Linksdrehender [Bromacetoxy]-bernsteinsäure-dipropylester, [Bromacetyl]-l-äpfelsäure-dipropylester $C_{12}H_{19}O_6Br = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{17}: 192—193° (korr.); D_4^{20}: 1,3150; n_D^{20}: 1,4608; $[\alpha]_D^{20}$: −22,24° (WA., *Ph. Ch.* **17**, 262).

Linksdrehender [Butyryloxy]-bernsteinsäure-dipropylester, Butyryl-l-äpfelsäure-dipropylester $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{16}: 174—175° (korr.); D_4^{20}: 1,0417; n_D^{20}: 1,4348; $[\alpha]_D^{20}$: —22,40° (WA., *Ph. Ch.* **17**, 256). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* **55**, 35.

Linksdrehender [Isovaleryloxy]-bernsteinsäure-dipropylester, Isovaleryl-l-äpfelsäure-dipropylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{17}: 182—183° (korr.); D_4^{20}: 1,0263; n_D^{20}: 1,4352; $[\alpha]_D^{20}$: −21,68° (WA., *Ph. Ch.* **17**, 259). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* **55**, 36.

Dipropylester des Nitrats der l-Äpfelsäure, „Nitroäpfelsäure-dipropylester" $C_{10}H_{17}O_7N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar; für den Rohester wurde gefunden: D_4^{20}: 1,1932; n_D^{13}: 1,4285; $[\alpha]_D^{20}$: −25,65° (WA., *B.* **35**, 4365).

Linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-diisopropylester, Diisopropylester der l-Äpfelsäure $C_{10}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. Für die nicht ganz rein erhaltene Verbindung wurde gefunden: Kp_{14}: 147° (korr.); D_4^{20}: 1,1076; n_D^{20}: 1,4363; $[\alpha]_D^{20}$: −10,41° (WA., *Ph. Ch.* **17**, 248).

Linksdrehender [Isopropyloxy]-bernsteinsäure-diisopropylester, Isopropyläther-l-äpfelsäure-diisopropylester $C_{13}H_{24}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben viel l-Äpfelsäure-diisopropylester bei der Einw. von Isopropyljodid auf Silber-l-malat (PURDIE, LANDER, *Soc.* **73**, 288). — Kp_{25}: 148°. $D_4^{17,5}$: 0,9762. $[\alpha]_D^{18}$: −58,47°. — Wird durch kalte, 10%ige, wäßr. Kalilauge nicht verseift, durch warme wäßr.-alkoholische Alkalilaugen in Isopropyloxybernsteinsäure übergeführt.

Linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-dibutylester, Dibutylester der l-Äpfelsäure $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{12-13}: 169,4—170,4°; D_4^{20}: 1,0382; $[\alpha]_D^{20}$: −10,722° (ANSCHÜTZ, REITTER, *Ph. Ch.* **16**, 495).

Linksdrehender Methoxy-bernsteinsäure-dibutylester, Methyläther-l-äpfelsäure-dibutylester $C_{13}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden Methoxybernsteinsäure und Butyljodid (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 970). — Kp_{25}: 172°. D_4^{15}: 1,0149. $[\alpha]_D^{15}$: −41,63°.

Linksdrehender Äthoxy-bernsteinsäure-dibutylester, Äthyläther-l-äpfelsäure-dibutylester $C_{14}H_{26}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der linksdrehenden Äthoxybernsteinsäure und Butyljodid (P., WI., *Soc.* 67, 970). — Kp_{13}: 158°. D_4^0: 1,0045. $[\alpha]_D^0$: —46,43°.

Linksdrehender Acetoxy-bernsteinsäure-dibutylester, Acetyl-l-äpfelsäure-dibutylester $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{12}: 177,4—178,2°; D_4^{20}: 1,0430; $[\alpha]_D^{20}$: —19,925° (ANSCHÜTZ, REITTER, *Ph. Ch.* 16, 495).

Linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-diisobutylester, Diisobutylester der l-Äpfelsäure $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{15}: 175° (korr.); D_4^{20}: 1,0418; n_D^{20}: 1,4392; $[\alpha]_D^{20}$: —11,14° (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 249). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* 55, 29.

Linksdrehender Acetoxy-bernsteinsäure-diisobutylester, Acetyl-l-äpfelsäure-diisobutylester $C_{14}H_{24}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{20}: 179° (korr.); D_4^{20}: 1,0362; n_D^{20}: 1,4330; $[\alpha]_D^{20}$: —21,88° (WA., *Ph. Ch.* 17, 252); Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* 55, 33.

Linksdrehender [Bromacetoxy]-bernsteinsäure-diisobutylester, [Bromacetyl]-l-äpfelsäure-diisobutylester $C_{14}H_{23}O_6Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Für die nicht ganz rein erhaltene Verbindung wurde gefunden: Kp_{15}: 195—197° (korr.); D_4^{20}: 1,2022; n_D^{20}: 1,4520; $[\alpha]_D^{20}$: —20,38° (WA., *Ph. Ch.* 17, 262).

Linksdrehender [Butyryloxy]-bernsteinsäure-diisobutylester, Butyryl-l-äpfelsäure-diisobutylester $C_{16}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{14}: 190—192° (korr.); D_4^{20}: 1,0146; n_D^{20}: 1,4352; $[\alpha]_D^{20}$: —21,68° (WA., *Ph. Ch.* 17, 252). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* 55, 35.

Linksdrehender [Isovaleryloxy]-bernsteinsäure-diisobutylester, Isovaleryl-l-äpfelsäure-diisobutylester $C_{17}H_{30}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{16}: 195° (korr.); D_4^{20}: 1,0045; n_D^{20}: 1,4353; $[\alpha]_D^{20}$: —19.91° (WA., *Ph. Ch.* 17, 256). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* 55, 36.

Ester aus linksdrehender Oxybernsteinsäure und linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385), **linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-di-d-amylester, Di-d-amylester der l-Äpfelsäure** $C_{14}H_{26}O_5 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 191—192° (korr.); D_4^{20}: 1,0176; $[\alpha]_D^{20}$: —6,88° (WA., *Ph. Ch.* 17, 247; 723).

Ester aus linksdrehender Oxybernsteinsäure und inaktivem Methyläthylcarbincarbinol, linksdrehender Oxybernsteinsäure-di-dl-amylester, Di-dl-amylester der l-Äpfelsäure $C_{14}H_{26}O_5 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 191—192° (korr.) (WA., *Ph. Ch.* 17, 249). D_4^{20}: 1,0179 (WA., *Ph. Ch.* 55, 30). n_D^{20}: 1,4438; $[\alpha]_D^{20}$: —9,92° (WA., *Ph. Ch.* 17, 249, 722). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* 55, 30.

Monoisoamylester der l-Äpfelsäure $C_9H_{16}O_5 = HO\cdot C_2H_3(CO_2H)(CO_2\cdot C_5H_{11})$. *B.* Äquimolekulare Mengen l-Äpfelsäure und Isoamylalkohol werden längere Zeit auf 120° erhitzt (BREUNLIN, *A.* 91, 323). — Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $NH_4C_9H_{15}O_5$. Nadeln. — $Ca(C_9H_{15}O_5)_2 + H_2O$. Blättrige Krystalle. Schmilzt bei 100° zum Sirup. — Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich und schmilzt unter heißem Wasser.

Linksdrehender Oxy-bernsteinsäure-dicaprylester, Dicaprylester der l-Äpfelsäure $C_{20}H_{38}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Für den nicht ganz rein erhaltenen Ester wurde gefunden: Kp_{20}: 230° (korr.); D_4^{20}: 0,9761; n_D^{21}: 1,4500; $[\alpha]_D^{20}$: —6,92° (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 249).

Formal-l-äpfelsäure $C_5H_6O_5 = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH\text{——}CO \\ O\cdot CH_2\cdot O \end{matrix}$ (?) s. Syst. No. 2895.

l-Äpfelsäure-methylenester $C_5H_6O_5 = \begin{matrix} CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO \\ O\text{——}CH_2\text{——}O \end{matrix}$ s. Syst. No. 2823.

l-Malomalsäure $C_8H_{10}O_9 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von l-Äpfelsäure an der Luft auf 100° oder bei 25 mm Druck bis auf 165° (WALDEN, *B.* 32, 2707, 2710). — Milchglasartige Masse. $[\alpha]_D$ in Wasser (c = 4): —16,2°, in Aceton (c = 5,6): —21,4°. — **In kalter wäßr. Lösung beständig, wird beim Erhitzen mit Wasser langsam in l-Äpfelsäure zurückverwandelt. Beim Verestern mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte entsteht** l-Äpfelsäure-dimethylester und der Dimethylester des l-Malids

$CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot O$
$\dot{O} \cdot CO \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?) (Syst. No. 2898). — $Ag_3C_8H_7O_9$. Gelblicher Niederschlag.

Linksdrehende Butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1), β-Monoamid der l-Äpfelsäure, l-β-Malamidsäure $C_4H_7O_4N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem β-Monomethylester der l-Äpfelsäure und alkoholischem Ammoniak (LUTZ, *C.* **1900 II**, 1012; *B.* **35**, 2464). Bei der partiellen Verseifung des l-Äpfelsäure-diamids mit Salzsäure oder Kalilauge (L.). Aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure und wäßr. oder methylalkoholischem Ammoniak (L.). — Krystalle. F: 149°. $D_{4\,vac}^{16}$: 1,576. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 7,50 Tle. $[\alpha]_D$ in Wasser: —9,33° (c = 3); durch Uranylnitrat + Ammoniak wird die optische Drehung stark erhöht. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $2,86 \times 10^{-4}$. — Wird durch Basen zu l-Äpfelsäure verseift. — $NaC_4H_6O_4N$. $[\alpha]_D$ in Wasser: —27,32° (c = 3,252).

α-Mono-[formylureid] der l-Äpfelsäure, N-Formyl-malursäure $C_6H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 9-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. l-Äpfelsäure mit 1 Mol.-Gew. Formylharnstoff und 1 Tl. Eisessig auf dem Wasserbade (v. GORSKI, *B.* **29**, 2049). — Öl. Mischbar mit Wasser. — $NH_4C_6H_7O_6N_2 + H_2O$ (bei 95°). Tafeln. F: 128—130°. — $AgC_6H_7O_6N_2$ (bei 65°). Niederschlag.

Linksdrehender Butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1)-methylester, α-Methylester-β-amid der l-Äpfelsäure, Methylester der l-β-Malamidsäure $C_5H_9O_4N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-β-malamidsaurem Silber und Methyljodid (LUTZ, *C.* **1900 II**, 1013). — F: 75—76°. $[\alpha]_D$ in Methylalkohol: —12,5° (c = 5).

Linksdrehender Butanol-(2)-amid-(1)-säure-(4)-methylester, β-Methylester-α-amid der l-Äpfelsäure, Methylester der l-α-Malamidsäure $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-dimethylester und trocknem Ammoniak (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 66—67°. Unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$ in Methylalkohol: —48,48° (c = 5).

Linksdrehender Butanol-(2)-amid-(1)-säure-(4)-äthylester, β-Äthylester-α-amid der l-Äpfelsäure, Äthylester der l-α-Malamidsäure $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man sättigt l-Äpfelsäure-diäthylester mit trocknem Ammoniak und läßt 24 Stunden stehen (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 457; *J.* **1853**, 411; LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — Strahlig krystallinische Masse (P.). F: 102—103°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; $[\alpha]_D$ in Methylalkohol: —42,0° (c = 5), —43,8° (c = 2,5) (L.).

Linksdrehendes Butanoldiamid, Diamid der l-Äpfelsäure, l-Malamid $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Ammoniak in Alkohol (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 457; *J.* **1853**, 412; vgl. DEMONDESIR, *C. r.* **33**, 229; *A.* **80**, 303). Aus l-α-Malamidsäureester (P.) sowie aus l-β-Malamidsäureester und alkoholischem Ammoniak (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — Prismen (aus Wasser) (P.). F: 156—158° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 249), 156—157° (L.); $[\alpha]_D$ in Wasser: —37,9° (c = 5) (L.); $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: —38,0° (c = 8,65) (W.); zur optischen Drehung in Wasser vgl. auch P., *A. ch.* [3] **38**, 466. $[\alpha]_D^{20}$ in Eisessig: —45,2° (c = 4,678); $[\alpha]_D^{17}$ in Pyridin: —57,7° (c = 1,998) (MAC CRAE, *Soc.* **83**, 1326). — Verbindet sich mit d-Tartramid und mit l-Tartramid (P.).

c) ***dl-Äpfelsäure, racem. Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *V.* Nach GINTL (*J. pr.* [1] **106**, 493, 499; *J.* **1868**, 800) ist die von GAROT (*J.* **1853**, 409) in den Blättern der gemeinen Esche (Fraxinus excelsior L.) gefundene Äpfelsäure inaktiv [1]). A. und P. BUISINE (*C. r.* **106**, 1426) fanden dl-Äpfelsäure im Schafschweiß. Zur Frage des Vorkommens einer (inaktiven?) Äpfelsäure im Honig vgl.: HILGER, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **8**, 115; *C.* **1904** II, 694; FARNSTEINER, *C.* **1908** II, 189.

B. Durch Vermischen gleicher Mengen der sauren Ammoniumsalze der beiden aktiven Äpfelsäuren erhält man das saure Ammoniumsalz der dl-Äpfelsäure (H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 130, 420; *B.* **18**, 2170). — Beim Erhitzen von inaktiver Brombernsteinsäure (am besten als Salz) mit Wasser (TANATAR, Ж. **23**, 339; *A.* **273**, 37; W. J. MÜLLER, SUCKERT, *B.* **37**, 2598). Aus einer wäßr. Lösung von inaktiver Brombernsteinsäure durch Silberoxyd (KEKULÉ, *A.* **117**, 126; **130**, 24; vgl. ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1950, H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 419; *B.* **18**, 2713). Durch Einw. von Chinolin auf inaktive Brombernsteinsäure in wäßr. Lösung (DUBREUIL, *C. r.* **137**, 1064; *Bl.* [3] **31**, 911). Durch Digerieren von linksdrehender Brombernsteinsäure in Wasser mit Thallihydroxyd (WALDEN, *B.* **32**, 1838). Aus inaktiver Asparaginsäure und

1) Der Schmelzpunkt (85°) von GINTLS Äpfelsäure, sowie die Zusammensetzung (wasserfrei) und Krystallform (rhombisch) ihres sauren Ammoniumsalzes sprechen mehr dafür, daß GINTL l-Äpfelsäure in Händen hatte.

salpetriger Säure (PASTEUR, *C. r.* **33**, 218; *A. ch.* [3] **34**, 46; *J.* **1851**, 391; *A.* **80**, 152; **82**, 330; vgl. WERIGO, TANATAR, *A.* **174**, 371; H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 130, 419; *B.* **18**, 2170, 2713). — Bei der Reduktion von β-Chlor-dl-äpfelsäure in wäßr. Lösung durch einen mit Platindraht umwickelten Zinkstreifen (LOSSEN, *A.* **348**, 280). Durch Reduktion von Traubensäure mit Jodwasserstoff (BREMER, *B.* **8**, 1595; *Bl.* [2] **25**, 6). Aus Oxalessigsäurediäthylester und Natriumamalgam, in saurer gehaltener Lösung (W. WISLICENUS, *B.* **24**, 3417; vgl. W. WI., *B.* **25**, 2448; H. WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* **28**, 1325; *J. pr.* [2] **54**, 60). — Beim Eintragen von γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure in konz. Kalilauge (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **12**, 563). — Beim Erhitzen von Fumarsäure mit viel Wasser auf 150—200° (JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] **30**, 147; A. PICTET, *B.* **14**, 2648; SKRAUP, *M.* **12**, 113, 116; vgl. TA., *B.* **27**, 1366; A., *B.* **18**, 1950). Durch 100-stündiges Erhitzen von 1 Tl. Fumarsäure mit 4 Tln. Natriumhydroxyd und 40 Tln. Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° (LOYDL, *A.* **192**, 80; vgl. BR., *R.* **4**, 181; H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 419; *B.* **18**, 2170; SK., *M.* **12**, 116). Über die Bildung von dl-Äpfelsäure neben Fumarsäure beim Erhitzen von Maleinsäure für sich oder in Benzol im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur vgl.: SK., *M.* **12**, 117; **14**, 502, 503; TA., *A.* **273**, 35; *B.* **27**, 1366. dl-Äpfelsäure entsteht neben Fumarsäure beim Erhitzen von Maleinsäure mit Wasser, am besten oberhalb 170° (SK., *M.* **12**, 113, 114; vgl. TA., *A.* **273**, 34). Aus Maleinsäure, Natriumhydroxyd und Wasser (neben Fumarsäure), analog wie aus Fumarsäure (H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 421; *B.* **18**, 2713; SK., *M.* **12**, 115). Durch Zersetzung des (aus Maleinsäure erhältlichen) Quecksilbersalzes der α-Oxy-α'-acetoxymercuri-bernsteinsäure

$$\begin{matrix} & HO\cdot CH-CO_2 \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot & CH-CO_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg$$

(Syst. No. 446) in alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (BILLMANN, *B.* **43**, 578). — Beim Zerlegen von α-Chlor-äthan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylester $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Kalilauge (BISCHOFF, *A.* **214**, 48). Beim Kochen von Äthylentricarbonsäuretriäthylester $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Salzsäure (neben Fumarsäure) (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4955). Durch Behandeln von α.β-Dichlor-propionsäure-äthylester mit Cyankalium und nachfolgendes Kochen des Reaktionsproduktes mit Kali (neben etwas Fumarsäure) (WERIGO, TANATAR, *A.* **174**, 368).

dl-Äpfelsäure krystallisiert leichter als aktive Äpfelsäure und ist an der Luft nicht zerfließlich (PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 47; *J.* **1851**, 391; *A.* **82**, 330; KEKULÉ, *A.* **130**, 24; SKRAUP, *M.* **12**, 114), wohl aber in wasserdampfgesättigter Atmosphäre (LOYDL, *A.* **192**, 82; H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 419; W. WISLICENUS, *B.* **24**, 3417). F: 125—126° (W. WI.), 130—131° (A. BUISINE, P. BUISINE, *C. r.* **106**, 1428; SK., *M.* **12**, 114; WALDEN, *B.* **29**, 1698), 133° (PA.). $D_{4\,vac}^{20}$: 1,601 (WA.). Leicht löslich in Wasser, aber weniger löslich als aktive Äpfelsäure (PA.; KE.; LOYDL; SK., *M.* **12**, 114). Dichte und Viscosität der wäßr. Lösung: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1819. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3,99\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 371), $4,0\times10^{-4}$ (WA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 (bei 25° durch Leitfähigkeit ermittelt): $5,5\times10^{-6}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 628). — Mit Hilfe von Cinchonin gelingt es, die dl-Äpfelsäure in ihre beiden optisch aktiven Komponenten zu spalten (BREMER, *B.* **13**, 352; *R.* **4**, 181). — Beim Erhitzen von dl-Äpfelsäure werden Fumarsäure und Maleinsäure bezw. Maleinsäureanhydrid gebildet, und zwar entsteht beim langsamen Erhitzen hauptsächlich Fumarsäure, beim raschen Erhitzen auf 200° und Wegführen der flüchtigen Zersetzungsprodukte durch einen Luftstrom daneben reichlich Maleinsäure (SK., *M.* **12**, 117; vgl. PA.; A. PICTET, *B.* **14**, 2648; H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 419. Über das Verhalten von dl-Äpfelsäure beim Erhitzen in Benzol im geschlossenen Rohr vgl.: SK., *M.* **14**, 503; TANATAR, *B.* **27**, 1367. dl-Äpfelsäure geht beim Erhitzen in 25%iger wäßr. Lösung (aber nicht in verdünnterer Lösung) bei 140° in geringem Betrage in Fumarsäure über (SK., *M.* **12**, 118; vgl. TA., *A.* **273**, 33).

$NH_4C_4H_5O_5 + H_2O$. Monoklin prismatisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 54; *J.* **1851**, 392; *A.* **82**, 332; HINTZE, *B.* **18**, 1950; H. I. VAN'T HOFF, *R.* **4**, 422; *B.* **18**, 2170, 2713; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 301). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 542). Zerfällt bei 74,6° unter Abspaltung des Krystallwassers in ein Gemisch seiner beiden optisch aktiven Komponenten (KENRICK, *B.* **30**, 1749; I. H. VAN'T HOFF, DAWSON, *B.* **31**, 528). — $Na_2C_4H_4O_5$. Krystallpulver. Zerfließt an feuchter Luft (W. WISLICENUS, *B.* **25**, 2449). — $Ag_2C_4H_4O_5$ (TANATAR, *A.* **273**, 40; vgl. KEKULÉ, *A.* **117**, 126; **130**, 24). — $Ag_2C_4H_4O_5 + {}^2/_3 H_2O$. Amorpher Niederschlag. In kaltem und heißem Wasser kaum löslich (LOYDL, *A.* **192**, 86). — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + H_2O$. Tafeln (LOYDL; vgl. PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 58; *J.* **1851**, 393; *A.* **82**, 333; VAN'T HOFF jun., *R.* **4**, 419). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 542). — $CaC_4H_4O_5$ (PA.; LOYDL). Krystallinisch. Sehr wenig löslich in kaltem und warmem Wasser (PA.). — $CaC_4H_4O_5 + H_2O$. Krystallinisch. Merklich löslich in kaltem und heißem Wasser (LOYDL; vgl. auch PA.; LOSSEN, SCHÖRK, NIEHRENHEIM, *A.* **348**, 280). — $BaC_4H_4O_5$. Unlöslich in kaltem und siedendem Wasser (KEKULÉ, *A.* **117**, 126; A. BUISINE, P. BUISINE, *C. r.* **106**, 1427). — $PbC_4H_4O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Amorpher Niederschlag. Backt beim Kochen mit Wasser zusammen (LOYDL). — $PbC_4H_4O_5 + 3\,H_2O$. Amorpher Niederschlag, der nach

einigen Tagen krystallinisch wird; schmilzt unter siedendem Wasser zusammen (PA.). — $PbC_4H_4O_5 + PbO$. Amorph. Fast unlöslich in kaltem und warmem Wasser (PA.).

Inakt. Methoxy-bernsteinsäure, Methyläther-dl-äpfelsäure $C_5H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Fumarsäureester oder Maleinsäureester mit Methylalkohol und Natriummethylat und verseift den entstandenen inakt. Methoxybernsteinsäuredimethylester (PURDIE, *Soc.* **47**, 857, 859, 860, 867, 869). Reinigung in Form des Bleisalzes: P., MARSHALL, *Soc.* **63**, 218. — Krystallinische Masse. F: 108° (P., M., *Soc.* **63**, 218). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (P.). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin (P., M., *Soc.* **63**, 218; P., BOLAM, *Soc.* **67**, 944) oder Strychnin (P., B.; P., WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 959, 963) in ihre optisch aktiven Komponenten spalten. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 160—170° Bernsteinsäure (P., M., *Soc.* **59**, 471). — $NH_4C_5H_7O_5$. Krystallinisches Pulver (P., M., *Soc.* **63**, 225). — $Na_2C_5H_6O_5$ (P.). — $KC_5H_7O_5$. Krystalle (P.). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 3,0 Tle. (P., M., *Soc.* **63**, 222). — $CaC_5H_6O_5$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen einer neutralen Lösung der Säure mit $CaCl_2$ (charakteristisch) (P.). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 0,46 Tle. (P., M., *Soc.* **63**, 226). — $BaC_5H_6O_5 + aq$ (bei 100°). Krystallinisches Pulver. Wird erst bei 180—200° wasserfrei (P., M., *Soc.* **63**, 226). — $ZnC_5H_6O_5 + 4H_2O$. Krystallinisch. Verwittert sehr leicht an der Luft. Verliert bei 135° $3H_2O$, wird erst bei 210° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser (P.).

Inakt. Äthoxy-bernsteinsäure, Äthyläther-dl-äpfelsäure $C_6H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 1 Vol. Fumarsäurediäthylester mit 1 Vol. Äthylalkohol und Natriumäthylat (etwas weniger als $^1/_{10}$ At.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Ester) einige Tage stehen und verseift dann mit Kali (PURDIE, *Soc.* **39**, 347, 349, 350; **47**, 865; P., WALKER, *Soc.* **63**, 229; P., WILLIAMSON, *Soc.* **67**, 960). Ähnlich aus Maleinsäuremonoäthylester, Äthylalkohol und Natriumäthylat (P., *Soc.* **47**, 873). — Krystalle (aus Äther). *F*: 86° (P., *Soc.* **39**, 348). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (P., *Soc.* **39**, 352; **47**, 875). — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin (P., WI.) oder (weniger gut) mit Hilfe von Cinchonidin (P., WA.) in ihre optisch aktiven Komponenten spalten. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 120° Bernsteinsäure (P., *Soc.* **39**, 351). Liefert bei der Einw. von Penicillium glaucum rechtsdrehende Äthoxybernsteinsäure, während die linksdrehende Äthoxybernsteinsäure aufgezehrt wird (P., WA.). — $NH_4C_6H_9O_5 + ^1/_2H_2O$. Nadeln (P., WA.). — $Ag_2C_6H_8O_5$. Flockiger Niederschlag, der beim Stehen körnig wird, etwas löslich in Wasser (P., *Soc.* **39**, 352). — $CaC_6H_8O_5$. Krystallpulver (P., *Soc.* **39**, 347). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,63 Tle.; leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser (P., WA.). — $BaC_6H_8O_5 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Sehr hygroskopisch. Wird erst bei 160° ganz wasserfrei. Leicht löslich in Wasser (P., *Soc.* **39**, 352). — $PbC_6H_8O_5$. Krystallinischer Niederschlag (P., *Soc.* **47**, 867).

Inakt. [Propyloxy]-bernsteinsäure, Propyläther-dl-äpfelsäure $C_7H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Fumarsäuredipropylester oder Maleinsäuremonopropylester mit Propylalkohol und Natriumpropylat und verseift (PURDIE, BOLAM, *Soc.* **67**, 949, 951). — Warzen. F: 73—75°. — $CaC_7H_{10}O_5$. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,29 Tle. — $BaC_7H_{10}O_5 + x\,H_2O$. Schuppen. Wird erst bei 130—150° wasserfrei. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. — $PbC_7H_{10}O_5$.

Inakt. [Isobutyloxy]-bernsteinsäure, Isobutyläther-dl-äpfelsäure $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Fumarsäurediisobutylester mit Isobutylalkohol und Natriumisobutylat und verseift (PURDIE, *Soc.* **39**, 354). — Krystallinische zerfließliche Masse. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $CaC_8H_{12}O_5$ (im Vakuum getrocknet). Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Inakt. Methoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Methyläther-dl-äpfelsäure-dimethylester $C_7H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 1 Tl. Fumarsäuredimethylester oder Maleinsäuredimethylester mit $^1/_{25}$ At.-Gew. Natrium und 1 Tl. Methylalkohol (PURDIE, *Soc.* **47**, 859; P., MARSHALL, *Soc.* **59**, 469). Durch Erhitzen des Silbersalzes der inakt. Methoxybernsteinsäure mit Methyljodid (P., M.). — Gipsförmige Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). *F*: 28°; Kp: 218—220° (P., M.).

Inakt. Oxy-bernsteinsäure-diäthylester, Diäthylester der dl-Äpfelsäure $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Oxalessigsäurediäthylester mit Natriumamalgam in sauer gehaltener Lösung (W. WISLICENUS, *B.* **25**, 2448). Besser durch Reduktion von Oxalessigsäurediäthylester, gelöst in 5—10 Tln. Äther, mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser (H. WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* **28**. 1325; *J. pr.* [2] **54**, 60). — Flüssig. Kp: 255°; Kp_{27}: 150—152° (W. W.). D_4^{21}: 1,124 (W. W.). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310.

Inakt. Äthoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Äthyläther-dl-äpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyl-

alkohol und Natriumäthylat auf Fumarsäurediäthylester (PURDIE, *Soc.* **39**, 348, 350; **47**, 865; vgl. P., WALKER, *Soc.* **63**, 229). — Flüssig. Nicht rein erhalten (vgl. P., MARSHALL, *Soc.* **59**, 468). Kp_{250}: 195—200° (P., *Soc.* **39**, 348); Kp_{14-15}: 126° (STAUDINGER, *A.* **341**, 102). — Reagiert mit Natriummalonsäurediäthylester unter Bildung von Propan-$\alpha.\alpha.\beta.\gamma$-tetracarbonsäure-tetraäthylester (ST., *C.* **1903** II, 943; *A.* **341**, 104, 109).

Ester aus inakt. Oxybernsteinsäure und linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385), **rechtsdrehender Oxy-bernsteinsäure-di-d-amylester, Di-d-amylester der dl-Äpfelsäure** $C_{14}H_{26}O_5 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 191—192° (korr.); D_4^{20}: 1,0180; $[\alpha]_D^{20}$: +3,50° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 247; 722). Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., *Ph. Ch.* **55**, 30.

Formal-dl-äpfelsäure $C_5H_6O_5 = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH - CO \\ O\cdot CH_2\cdot O \end{matrix}$ (?) s. Syst. No. 2895.

Inakt. Butanol-(2)-amid-(1)-säure-(4), α-Monoamid der dl-Äpfelsäure, dl-α-Malamidsäure $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Zerlegung von Diazosuccinamidsäureestern $R\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(N_2)\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 3666) mit schwefelsäurehaltigem Wasser in der Kälte und Verseifung ihrer dabei primär entstehenden Ester (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] **38**, 479; vgl. indes LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; *B.* **35**, 2463). — Prismen (aus absolutem Alkohol); F: 146°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., K.).

Inakt. Butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1), β-Monoamid der dl-Äpfelsäure, dl-β-Malamidsäure $C_4H_7O_4N = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus gleichen Mengen von d-β-Malamidsäure und l-β-Malamidsäure (S. 418 u. 435) (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; *B.* **35**, 2462). Aus inakt. Brombernsteinsäure und NH_3 (L.). — F: 148°. $D_{4\,vac}^{18}$: 1,526. 100 Tle. Wasser von 18° lösen 4,02 Tle. Fast unlöslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Durch Cinchonin in die optischen Antipoden spaltbar.

Inakt. Butanol-(2)-amid-(1)-säure-(4)-methylester, β-Methylester-α-amid der dl-Äpfelsäure, Methylester der dl-α-Malamidsäure $C_5H_9O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Zersetzung von Diazosuccinamidsäuremethylester (Syst. No. 3666) mit schwefelsäurehaltigem Wasser, neben Fumaramidsäuremethylester (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] **38**, 479, 482). — Seideglänzende Blätter (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Inakt. Butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1)-methylester, α-Methylester-β-amid der dl-Äpfelsäure, Methylester der dl-β-Malamidsäure $C_5H_9O_4N = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-$\beta$-malamidsaurem Silber und Methyljodid (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 113. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol.

Inakt. Butanoldiamid, Diamid der dl-Äpfelsäure, dl-Malamid $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der dl-β-Malamidsäure und alkoholischem Ammoniak (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 163—164°.

Inakt. Methoxy-bernsteinsäure-diamid, Methyläther-dl-äpfelsäure-diamid $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus inaktivem Methoxybernsteinsäuredimethylester und methylalkoholischem Ammoniak (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* **59**, 470). — Krystalle. F: 175°. Löslich in Wasser, heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäure, β-Chlor-dl-äpfelsäure $C_4H_5O_5Cl = HO_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasser auf die Natriumsalze der Fumarsäure oder Maleinsäure (LOSSEN, *A.* **348**, 273, 274; vgl. auch 297). — Monokline (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1587; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 292) hygroskopische Krystalle (aus Äther + Chloroform). F: 143°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther. — Liefert bei der trocknen Destillation oder beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschlußrohr Chlormaleinsäure. Gibt bei der Reduktion in wäßr. Lösung durch einen Zinkstreifen, der mit Platindraht umwickelt ist, dl-Äpfelsäure. Beim Kochen mit Wasser entstehen Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd, Acetaldehyd, Traubensäure und Mesoweinsäure. Gibt mit überschüssigem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur Fumarylglycidsäure $O\Big\langle\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2593). — $NaC_4H_4O_5Cl$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_4H_3O_5Cl$. Niederschlag. Etwas löslich in Wasser. — $BaC_4H_3O_5Cl + 3H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Wird bei 120° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser. — $PbC_4H_3O_5Cl + 2H_2O$. Niederschlag.

Dimethylester $C_6H_9O_5Cl = CH_3\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der β-Chlor-dl-äpfelsäure und Methyljodid beim Erhitzen in trocknem Äther (L., *A.* **348**, 279). — Flüssig. Unlöslich in Wasser.

Inakt. α'-Brom-α-oxy-bernsteinsäure, β-Brom-dl-äpfelsäure $C_4H_5O_5Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf die Natriumsalze der Fumarsäure oder Maleinsäure (L., *A.* **348**, 285, 286). — Monokline (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1587; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 292), etwas hygroskopische Krystalle (aus Äther + Chloroform). F: 132° bezw. 134°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther. — Verhält sich bei Zersetzungen ganz analog der β-Chlor-dl-äpfelsäure. — $NaC_4H_4O_5Br$. Amorph. — $Ag_2C_4H_3O_5Br$. Niederschlag. — $BaC_4H_3O_5Br + 3H_2O$. Krystallinisch. Etwas löslich in Wasser. Scheint auch mit $4H_2O$ zu krystallisieren. Liefert bei der Zerlegung wieder die wasserfreie β-Brom-dl-äpfelsäure (vgl. unten das Verhalten des Bariumsalzes der wasserhaltigen β-Brom-dl-äpfelsäure). — $PbC_4H_3O_5Br$. Niederschlag.

Wasserhaltige β-Brom-dl-äpfelsäure $C_4H_5O_5Br + H_2O$ [Hydrat der wasserfreien β-Brom-dl-äpfelsäure (?) (vgl. L., *A.* **348**, 291, 297)]. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf das Bariumsalz der Maleinsäure (L., *A.* **348**, 291). Aus der mit Wasser versetzten Lösung der wasserfreien Säure in Äther + Chloroform beim Impfen mit einem Krystall der wasserhaltigen Säure (L.). — Monokline (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1587; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 292), nicht hygroskopische Krystalle. F: 63—65°. Geht beim Liegen über Schwefelsäure oder beim Erwärmen in die wasserfreie Säure über. Zeigt dieselben Zersetzungen wie die wasserfreie Säure. — $BaC_4H_3O_5Br + 3H_2O$. Liefert bei der Zerlegung wieder die wasserhaltige β-Brom-dl-äpfelsäure (vgl. oben das Verhalten des Bariumsalzes der wasserfreien β-Brom-dl-äpfelsäure).

Inakt. Butanthioldisäure, inakt. Mercapto-bernsteinsäure, dl-Thioäpfelsäure $C_4H_6O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brombernsteinsäure und Kaliumsulfid in ziemlich konz. Lösung bei 110° (CARIUS, *A.* **129**, 6; vgl. TAMBACH, *A.* **280**, 245). Aus S-Thiocarbäthoxy-mercaptobernsteinsäure $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (s. u.) und alkoholischem Ammoniak (BIILMANN, *A.* **339**, 371). Beim Kochen von Pseudothiohydantoinessigsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot S \cdot C:NH \\ CO\text{——}NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) oder von N.N'-Diphenyl-pseudothiohydantoin-essigsäure (Syst. No. 4330) mit überschüssigem Barytwasser (T.; ANDREASCH, *M.* **16**, 792). Bei der Reduktion von Dehydropseudothiohydantoinessigsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot CH:C \cdot S \cdot C:NH \\ CO\text{—}NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) mit Natriumamalgam (A., *M.* **18**, 81). — Krystallinisch. F: 149—150° (T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,23 \times 10^{-4}$ (ROSENHEIM, STADLER, *B.* **38**, 2688). — Gibt bei der Luftoxydation in wäßr. Lösung in Gegenwart von Ferrisulfat und Ammoniak das Disulfid $[HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot S—]_2$ (s. u.) (B., *A.* **348**, 132). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Bernsteinsäuresulfonsäure (Syst. No. 330) oxydiert (C.). Liefert mit Cyanamid in Wasser Pseudothiohydantoinessigsäure (A., *M.* **16**, 793). Mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung entsteht S-Benzyl-thioäpfelsäure (Syst. No. 528) (A., *M.* **18**, 87). — Die wäßr. Lösung wird von Ferrichlorid vorübergehend intensiv blau gefärbt (T.). — $NH_4C_4H_5O_4S$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (R., ST.). — $NaC_4H_5O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (R., ST.). — $Na_3C_4H_3O_4S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Amorphe Flocken (R., ST.). — $Ag_2C_4H_4O_4S$. Voluminöser Niederschlag. Schwärzt sich leicht. Löslich in Ammoniak und in Essigsäure (C.). — $BaC_4H_4O_4S$ (bei 80°). Flockiger Niederschlag. Etwas löslich in Wasser (C.). — $BaC_4H_4O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (R., ST.). — Neutrales Zinksalz. Flockiger Niederschlag. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur stark ab. — $Ba_3Zn_2(OH)(C_4H_3O_4S)_3 + 5H_2O$. Flockiger Niederschlag (R., ST.). — Bleisalz. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Schmilzt nicht unter Wasser (C.).

S-Thiocarbäthoxy-mercaptobernsteinsäure, [Äthylxanthogen]-bernsteinsäure $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus brombernsteinsaurem Natrium und äthylxanthogensaurem Kalium (BIILMANN, *A.* **339**, 369). — Schräg abgeschnittene Tafeln (aus Wasser). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und besonders in Aceton, schwer in Chloroform und Benzol.

Diäthyldisulfid-α.β.α'.β'-tetracarbonsäure, „Disulfidbernsteinsäure" $C_8H_{10}O_8S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von dl-Thioäpfelsäure in Wasser mit Luft in Gegenwart von Ferrisulfat und Ammoniak (BIILMANN, *A.* **348**, 132). — Weiß. Krystallinisch.

Inakt. Mercapto-bernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoholischen Lösung der dl-Thioäpfelsäure mit Chlorwasserstoff (ROSENHEIM, STADLER, *B.* **38**, 2689). — Ölige, fade riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 246° (teilweise Zers.).

d) ***Crassulaceenäpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Ob es sich bei der Crassulaceenäpfelsäure um eine selbständige isomere Form der Äpfelsäure handelt, bedarf noch erneuter Untersuchung (vgl. dazu WALDEN, *B.* **32**, 2721, 2849). — *V.* in Crassulaceenarten und *Darst.* daraus: ABERSON, *B.* **31**, 1433; *C.* **1898** II, 1169; vgl. auch BRACONNOT, *A. ch.* [2] **8**, 151, 157, 158; HOUTOU-LABILLARDIÈRE, *A. ch.* [2] **8**, 215; AD. MAYER, *L. V. St.* **21**, 293, 314, 331; **30**, 217; **51**, 335; E. SCHMIDT, *Ar.* **224**, 535. — Farbloser Sirup. Lenkt in verdünnter wäßr. Lösung polarisiertes Licht nach rechts {$[\alpha]_D^{15}$ in Wasser: + 9,8° (73,82 mg in 1 g Lösung)}, nach dem Eindampfen der Lösung und Wiederauflösung in Wasser oder Aceton (in nun anhydrisiertem Zustande) jedoch nach links ab; Kalium- und Natriumsalz drehen nach links (A.). Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: A. — Geht bei 110° in das zugehörige Malid (Syst. No. 2898) über (A.). Bei der trocknen Destillation im Vakuum entsteht neben kleinen Mengen Fumarsäure und Maleinsäure, CO_2, CO und Acetaldehyd hauptsächlich das zugehörige Malid (A.). Bei der Reduktion mit HI erhält man Bernsteinsäure (A.). — $Na_2C_4H_4O_5$ (A.). — $Ag_2C_4H_4O_5$. Amorph (A.). — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. Reguläre (SCHRÖDER, VAN DER KOLK, STEGER, *B.* **31**, 1434) Oktaeder (A.). — Neutrales Calciumsalz. Fällt beim Kochen amorph aus und löst sich beim Erkalten (A.). — $BaC_4H_4O_5$. Nädelchen (A.). — $PbC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Seideglänzende Blättchen oder Nadeln (A.).

Dimethylester der Crassulaceenäpfelsäure $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte Lösung des Malids aus Crassulaceenäpfelsäure in wasserfreiem Methylalkohol (A., *B.* **31**, 1435). — Gelbes Öl. Kp_{25}: 162°.

Anhydrosäure der Crassulaceenäpfelsäure $C_8H_{10}O_9 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch anhaltendes Kochen des Dimethylesters des Malids aus Crassulaceenäpfelsäure (Syst. No. 2898) mit Wasser (A., *B.* **31**, 1444). — $Ag_3C_8H_7O_9$. Mikroskopische Nädelchen aus Wasser.

Diamid der Crassulaceenäpfelsäure $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch sehr langes Erhitzen der alkoholischen Lösung des Dimethylesters der Crassulaceenäpfelsäure mit Ammoniak auf 100° (A., *B.* **31**, 1436). — Krystalle, die unscharf zwischen 174° und 178° unter Braunfärbung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. ***Methylpropanoldisäure, α-Oxy-äthan-α.α-dicarbonsäure, Oxy-methylmalonsäure, α-Oxy-isobernsteinsäure, Methyltartronsäure, α-Isoäpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen der α-Cyan-milchsäure (S. 441) mit konz. HCl (POMMEREHNE, *Ar.* **237**, 166). Durch Behandlung des α-Acetoxy-isobernsteinsäure-dinitrils (S. 441) mit bei 0° gesättigter Salzsäure unter Eiskühlung, Verdünnen mit Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbade (BRUNNER, *M.* **13**, 835). Bei gelindem Erwärmen von α-Brom-isobernsteinsäure mit Silberoxyd (SCHMÖGER, *J. pr.* [2] **14**, 81) oder beim Kochen mit Barytwasser (PUSCH, *Ar.* **232**, 199). Aus α.β-Diketo-buttersäureäthylester bei Einw. von verdünnten Alkalien (DENIS, *Am.* **38**, 589). — Krystalle. F: 142° (Zers.) (D.), 140° (Zers.) (SCH., *J. pr.* [2] **24**, 42), 138° (Zers.) (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SCH., *J. pr.* [2] **14**, 83; B.). — Zerfällt bei ca. 170° in CO_2 und Milchsäure (SCH., *J. pr.* [2] **24**, 42). Die gleiche Zersetzung erfolgt schon beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (D.). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade fast unverändert (B.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 100° CO_2 und α.α-Dibrom-propionsäure (SCH., *J. pr.* [2] **24**, 43). Eine Lösung des neutralen Ammoniumsalzes, 5% Säure enthaltend, wird durch Bariumchlorid, aber nicht durch Calciumchlorid gefällt (SCH., *J. pr.* [2] **24**, 39).

$Ag_2C_4H_4O_5$. Nadeln. Sehr lichtempfindlich. In Wasser schwer löslich (SCH., *J. pr.* **19**. 170, **24**, 40; PU.). — $BaC_4H_4O_5 + 2H_2O$. Viereckige Tafeln (aus heißem Wasser), löslich in ca. 100 Tln. kochendem Wasser (SCH., *J. pr.* [2] **24**, 41). Gibt über Calciumchlorid 1 Mol. Wasser ab (B.), das zweite erst bei 130° (PU.). — $PbC_4H_4O_5$ (bei 120°). Amorph. Schmilzt nicht beim Erwärmen mit Wasser (SCH., *J. pr.* [2] **14**, 81).

α-Äthoxy-isobernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobernsteinsäure und alkoholischer Kalilauge (TANATAR, *A.* **273**, 41). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 110—112°. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und α-Äthoxy-propionsäure. Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure α-Oxy-isobernsteinsäure. — $Ag_2C_6H_8O_5$. Amorph. Unlöslich. — $CaC_6H_8O_5$ (bei 130°). In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

α-Äthoxy-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Äthoxymalonsäurediäthylester mit Methyljodid in Gegenwart der berechneten Menge Natriumäthylat in Alkohol (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 554). — Öl. Kp_{16}: ca. 110°.

Methylpropanolnitrilsäure, α-Oxy-isobernsteinsäure-mononitril, α-Cyan-milchsäure, Brenztraubensäurecyanhydrin $C_4H_5O_3N$ = HO·C(CH_3)(CN)·CO_2H. *B.* Man erhält das Kaliumsalz $KC_4H_4O_3N + C_2H_5 \cdot OH$, wenn man 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure allmählich in wenig absoluten Alkohol einträgt, in welchem 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid suspendiert ist (Böttinger, *B.* **14**, 87 Anm. 1; Gerson, *B.* **19**, 2963; Pommerehne, *Ar.* **237**, 164). — $KC_4H_4O_3N + C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—150° (Po.). Zerfließlich, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (B.). Gibt beim Verseifen mit siedender konz. Salzsäure α-Oxy-isobernsteinsäure, mit siedendem Barytwasser dagegen eine Säure vom Schmelzpunkt 101—103° (Po.). Scheidet beim Erwärmen seiner Lösung mit Silbernitrat Silbercyanid ab (B.).

α-Oxy-isobernsteinsäure-äthylester-nitril, α-Cyan-milchsäure-äthylester, Brenztraubensäure-äthylester-cyanhydrin $C_6H_9O_3N$ = HO·C(CH_3)(CN)·$CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brenztraubensäureäthylester und Blausäure bei Zusatz einer geringen Menge einer konz. Lösung von Kaliumhydroxyd, -carbonat oder -cyanid (Ultée, *B.* **39**, 1857; *R.* **28**, 7). — *Flüssig.* Kp_{19}: *105—105,5°.* D^{16}: *1,0988.* n_D^{17}: *1,42435.*

α-Acetoxy-isobernsteinsäure-dinitril, „dimolekulares Acetylcyanid" $C_6H_6O_2N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(CN)_2$. Zur Konstitution vgl. Brunner, *M.* **15**, 773. — *B.* Beim Erhitzen von absoluter Blausäure mit Essigsäureanhydrid auf 190—200° (Nef, *A.* **287**, 348). Aus Acetylcyanid bei der Einw. von Natrium (Hübner, *A.* **120**, 335; **124**, 315). — *Darst.* Man übergießt 32 g Kaliumcyanid mit der 6—8-fachen Menge Benzol und 50 g Essigsäureanhydrid, erhält das Gemisch 5 Stunden lang in gelindem Sieden und verdunstet dann die filtrierte Lösung; der bald krystallinisch erstarrende Rückstand wird auf porösem Ton abgesaugt und mit Wasserdampf destilliert (Kleemann, *B.* **18**, 256). Man versetzt ein eiskaltes Gemisch aus 16 ccm Essigsäureanhydrid und 74 ccm trocknem Äther allmählich mit 10 g Kaliumcyanid, leitet darauf Chlorwasserstoff ein und läßt 24 Stunden bei 0° stehen; das ätherische Filtrat wird verdunstet (Brunner, *M.* **13**, 835). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). F: 69° (H., *A.* **120**, 336), 70° (N.). Kp: 210° (korr.) (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas in heißem Wasser (K.). — Kalilauge bewirkt schon in der Kälte Spaltung in Ammoniak, Blausäure und Essigsäure (K.). Die gleiche Zerlegung bewirkt Salzsäure (K.). Läßt sich durch Behandlung mit konz. Salzsäure in der Kälte und darauf folgendes Erwärmen nach Zusatz von Wasser in α-Oxy-isobernsteinsäure überführen (B., *M.* **13**, 835; **15**, 773). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Silbernitratlösung im geschlossenen Rohr auf 100° krystallisiertes Cyansilber (H., *A.* **124**, 315). Gibt mit alkoholischem Ammoniak Acetamid (B., *M.* **15**, 772 Anm.).

α-Rhodan-isobernsteinsäure-diäthylester $C_9H_{13}O_4NS$ = $CH_3 \cdot C(S \cdot CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoholischer Kaliumrhodanidlösung auf α-Brom-isobernsteinsäurediäthylester (Wheeler, Johnson, *Am. Soc.* **24**, 686). — Öl. Kp_9: 139—142°.

3. ***Methylolpropandisäure, β-Oxy-äthan-α.α-dicarbonsäure, [Oxymethyl]-malonsäure, β-Oxy-isobernsteinsäure, β-Isoäpfelsäure*** $C_4H_6O_5$ = HO·CH_2·CH(CO_2H)$_2$. *B.* Beim Erhitzen von [Äthoxymethyl]-malonsäure (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (Tanatar, Ж. **22**, 40; *B.* **23** Ref., 195; *A.* **273**, 45). Aus Natriummalonester durch Behandlung mit dem Gemische, das man aus Formaldehyd durch Einw. von Chlorwasserstoff und Alkohol erhält, und darauffolgende Verseifung (Coops, *R.* **20**, 430). Durch Verseifung des Esters $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 442) mit Kali (Coops, *C.* **1904** II, 641; *R.* **23**, 354). — Sirupöse Masse. — Spaltet oberhalb 113° Kohlendioxyd ab und geht in Acrylsäure über (C., *C.* **1904** II, 641; *R.* **23**, 355). — $CuC_4H_4O_5$. Blaue amorphe Masse, aus wäßr. Lösung durch Alkohol fällbar (C., *C.* **1904** II, 641; *R.* **23**, 355). — $CaC_4H_4O_5$. Weißer amorpher Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, siedendem Wasser, etwas löslich in kaltem Wasser (C., *R.* **20**, 434; *C.* **1904** II, 641; *R.* **23**, 354). — $PbC_4H_4O_5$ (C., *R.* **20**, 432).

β-Äthoxy-isobernsteinsäure, [Äthoxymethyl]-malonsäure $C_6H_{10}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Ester dieser Säure entsteht, neben anderen Einwirkungsprodukten, bei 10—12-stündigem Kochen von Methylenjodid mit Malonester und alkoholischem Natriumäthylat; er wird durch Kochen mit Kalilauge verseift (Tanatar, Ж. **22**, 33, 39; *B.* **23** Ref., 194; *A.* **273**, 44). — Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und den Ester einer (anderen) Säure $C_8H_{10}O_5$. — In Wasser löslicher Sirup. — Wird von Jodwasserstoffsäure bei 150° in Äthyljodid und β-Oxy-isobernsteinsäure zerlegt. — $Ag_2C_6H_8O_5$. Amorpher Niederschlag. — $CaC_6H_8O_5$ (bei 120°). Amorph. Die kalte wäßr. Lösung wird beim Kochen gefällt. — $BaC_6H_8O_5 + 2H_2O$. Amorph. In kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem.

β-Methoxy-isobernsteinsäure-diäthylester, [Methoxymethyl]-malonsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Malonsäurediäthylester und Monochlordimethyläther in absolutem Äther (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1780). — Farbloses Öl. Kp_{15}: 121—122°. — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht cis-Cyclobutandicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 964). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht δ-Oxy-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure (Syst. No. 271). Konz. wäßr. Bromwasserstoffsäure erzeugt β-Brom-isobernsteinsäureester (Bd. II, S. 631). Bei der Destillation mit Malonester entsteht α.α'-Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 860). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink entsteht δ-Methoxy-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Syst. No. 271). Die Einw. von Natriumäthylat und Methyljodid führt zum Pentan-β.β.δ.δ-tetracarbonsäuretetraäthylester (Bd. II, S. 868). Kondensiert sich mit Acetessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid zu α-Acetyl-α'-carboxy-glutarsäure-triäthylester (Syst. No. 302).

Verbindung $C_{12}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Malonsäurediäthylester und der Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$, welche sich (neben anderen Produkten) aus Formaldehyd bei sukzessiver Einw. von Chlorwasserstoff und von Alkohol bildet (COOPS, *C.* **1904** II, 641; *R.* **23**, 353). — Öl. — Verwandelt sich beim Erhitzen mit Kali in β-Oxy-isobernsteinsäure.

3. Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_5$.

1. ***Pentanol-(2)-disäure, α-Oxy-propan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende α-Oxy-glutarsäure $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *V.* In der Rübenzuckermelasse (v. LIPPMANN, *B.* **15**, 1156). — *Darst.*: v. L., *B.* **15**, 1157. — Krystalle (aus Äther). F: 72°. $[\alpha]_D^{19}$: +1,76° (in 3%iger wäßr. Lösung) (v. L., *B.* **24**, 3301). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° Glutarsäure (v. L., *B.* **15**, 1158). — $ZnC_5H_6O_5 + 3H_2O$. Warzen. In kaltem Wasser unlöslich (v. L., *B.* **15**, 1158).

b) Linksdrehende α-Oxy-glutarsäure $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glutaminsäure (dargestellt aus Eiweiß) und salpetriger Säure in salpetersaurer Lösung (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **103**, 239; DITTMAR, *J. pr.* [2] **5**, 341). Aus d-Glutaminsäure in verdünnter Salzsäure bei 0° mit Kaliumnitrit (MARKOWNIKOW, *A.* **182**, 348). Bei der Einw. von warmer verdünnter Salpetersäure auf Casein (HABERMANN, EHRENFELD, *H.* **35**, 231). — Krystallinische zerfließliche Masse. F: 72—73° (M.). $[\alpha]_D$ einer krystallisierten, monatelang über Schwefelsäure getrockneten, also wahrscheinlich völlig lactonisierten Säure: —1,98° (1 Tl. Lösung enthielt 0,1881 Tl. Säure) (R., *J. pr.* [2] **5**, 354; v. LIPPMANN, *B.* **24**, 3301). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Glutarsäure (DITTMAR). — $MgC_5H_6O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $CaC_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Flockiger Niederschlag (aus Wasser mit Alkohol gefällt). Leicht löslich in Wasser (R.). — $ZnC_5H_6O_5 + 3H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $PbC_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. Schwer löslich in Wasser (R.).

c) Inaktive α-Oxy-glutarsäure $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus synthetischer Glutaminsäure (1 Tl.) in salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit (1 Tl.) unter Eiskühlung; man isoliert die Säure als Zinksalz (WOLFF, *A.* **260**, 127). Aus der entsprechenden Lactonsäure, der Butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619), beim Kochen der wäßr. Lösung mit Carbonaten (WOLFF, *A.* **260**, 132). Aus α-Chlor-glutarsäure beim Stehen in wäßr. Lösung bei 40—50° (JOCHEM, *H.* **31**, 126). Man erhitzt Glutarsäure (5 g) 5—6 Stunden im Einschmelzrohr mit 2,02 ccm Brom auf 115—120° und digeriert die warme wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes mit überschüssigem Zinkcarbonat; daneben entsteht γ-Oxy-buttersäure (PAOLINI, *G.* **32** I, 405). α-Oxy-glutarsäure entsteht in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Eindampfen von Äthyldiol-cyclopropan $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (2 g) mit 35 ccm Salpetersäure (D: 1,38) und 25 ccm Wasser unter öfterem Zufügen von Wasser (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **54**, 101). — Krystalle. F: 72° (JOCHEM). Elektrolytische Dissoziation von Salzen: TOWER, *Am. Soc.* **27**, 386. — Die Säure geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung zum Teil in Butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) über (WOLFF, *A.* **260**, 128). Gibt beim Erhitzen auf 100° ein Gemisch von Butyrolacton-γ-carbonsäure und Glutaconsäure (P.). — $Ag_2C_5H_6O_5$. *B.* Aus dem Bariumsalz mit Silbernitrat (W., *A.* **260**, 135). Aus butyrolacton-γ-carbonsaurem Barium mit Silbernitrat (W., *A.* **260**, 134). Nadeln (aus siedendem Wasser). — $Ca(C_5H_7O_5)_2$, vielleicht $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$, d. i. butyrolacton-γ-carbonsaures Calcium. *B.* Beim Sättigen von Butyrolacton-γ-carbonsäure in Wasser mit Calciumcarbonat in der Kälte (W., *A.* **260**, 132). In Wasser sehr leicht löslich mit saurer Reaktion. Gibt bei 150° 2 Mol.-Gew. Wasser ab, hierbei in butyrolacton-γ-carbonsaures Salz übergehend. — $Zn(C_5H_7O_5)_2$, vielleicht $Zn(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$, d. i. butyrolacton-γ-carbon-

saures Zink. *B.* Aus Butyrolacton-γ-carbonsäure in Wasser mit Zinkcarbonat in der Kälte (W., *A.* **260**, 133). Glasig. F: 100°. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt bei 100—115° 2 Mol.-Gew. Wasser ab, in butyrolacton-γ-carbonsaures Zink übergehend. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung scheidet sich das neutrale Salz ab. — $ZnC_5H_6O_5+3H_2O$. *B.* Aus der rohen Säure beim Kochen mit Zinkcarbonat (W., *A.* **260**, 128). Aus dem sauren Salz beim Erhitzen der wäßr. Lösung (W., *A.* **260**, 133). Nadeln (aus kochendem Wasser). Schwer löslich in Wasser.

2. ***Pentanol-(3)-disäure, β-Oxy-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 900—1000 g Natriumamalgam (von 4%), in eine mit 180 g Soda versetzte Lösung von 100 g roher (ca. 75%iger) Acetondicarbonsäure in 1200 ccm Wasser bei 0° unter Einleiten von Kohlendioxyd (v. PECHMANN, JENISCH, *B.* **24**, 3250; BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1013; PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 365). Entsteht neben Glutaconsäure, Malonsäure und Ameisensäure bei 10—15-stündigem Kochen von α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit Barytwasser (GUTHZEIT, BOLAM, *J. pr.* [2] **54**, 365). Durch Kochen von glutaconsaurem Barium mit Barytwasser (G., Bo., *J. pr.* [2] **54**, 366). — Nadeln (aus Wasser). F: 95° (v. P., J.; BL.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (v. P., J.), schwer in Äther (G., Bo.), unlöslich in anderen Lösungsmitteln (v. P., J.). — Gibt bei der Destillation im Vakuum Vinylessigsäure (FICHTER, A. KRAFFT, *C.* **1898** II, 1011; *B.* **32**, 2799; AUTENRIETH, *B.* **38**, 2547), Glutaconsäure (v. P., J.) und Glutaconsäureanhydrid (PER., TA.). Wird durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° zu Glutarsäure reduziert (v. P., J.). Bildet beim Kochen mit Natronlauge (F., DREYFUS, *B.* **33**, 1452), sowie beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure Glutaconsäure (v. P., J.). Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in der Kälte β-Acetoxy-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2528) (BL.). — $CuC_5H_6O_5$. Blauer krystallinischer Niederschlag. In Wasser schwer löslich (v. P., J.). — $Ag_2C_5H_6O_5$. Flockiger Niederschlag (G., Bo.). — $BaC_5H_6O_5$ (bei 100°). Amorph. In Wasser leicht löslich (G., Bo.). — $ZnC_5H_6O_5$ (bei 100°). Gummiartige Masse (G., Bo.).

β-Methoxy-glutarsäure $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *Darst.* Man bringt 16 g Diallylcarbinolmethyläther in dünner Schicht auf eine Lösung von 134 g Kaliumpermanganat in 2680 ccm Wasser, schüttelt am nächsten Tage durch, filtriert dann, konzentriert das Filtrat und übersättigt es mit Schwefelsäure. Man destilliert einen Teil der Flüssigkeit ab, extrahiert die rückständige Flüssigkeit mit Äther und bindet die durch Verdunstung des Äthers erhaltenen Säuren an Kalk; ungelöst bleibt etwas Calciumoxalat (RIABININ, Ж. **11**, 398; *J. pr.* [2] **23**, 274). — Sirup. Erstarrt bei langem Stehen im Exsiccator teilweise. — $Ag_2C_6H_8O_5$. Prismen. — $CaC_6H_8O_5$ (bei 100°). — $BaC_6H_8O_5$ (bei 100°). Kugelförmige Krystallaggregate.

β-Oxy-glutarsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der β-Oxy-glutarsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (FICHTER, DREYFUS, *B.* **33**, 1452). — Flüssig. Kp_{23}: 156—157° (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1014); Kp_{11}: 150° bis 151° (F., D.), 150° (ANSCHÜTZ, *B.* **25**, 1976). — Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in der Kälte β-Acetoxy-glutarsäure-diäthylester (B.). Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

β-Acetoxy-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-glutarsäure-diäthylester und Acetylchlorid (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1014). — Flüssig. Kp_{11}: 153—154°. — Spaltet sich beim Erhitzen unter normalem Druck in Essigsäure und Glutaconsäurediäthylester.

Pentanol-(3)-diamid, β-Oxy-glutarsäure-diamid $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Oxy-glutarsäure-diäthylester und starkem Ammoniak bei 2-tägiger Einw. (SELL, DOOTSON, *Soc.* **77**, 235). — Gibt mit Phosphorpentachlorid 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin.

3. ***2-Methyl-butanol-(2)-disäure, β-Oxy-propan-α.β-dicarbonsäure, β-Oxy-brenzweinsäure, α-Oxy-α-methyl-bernsteinsäure, α-Methyl-äpfelsäure, Citramalsäure*** $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Citramalsäure*** $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Säure durch Spaltung mittels Strychnins (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *H.* **43**, 414). — *Darst.* Man löst die inakt. Säure in der 10-fachen Menge Wasser und trägt in die siedende Lösung die $1^1/_2$-fache Menge Brucin ein; aus dem auskrystallisierten, sauren d-citramalsauren Brucin wird die Base mit Natronlauge abgeschieden. Man fällt die Lösung bei 50—60° mit Bleiessig und zersetzt das gefällte basische Bleisalz der d-Citramalsäure in wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff (MARCKWALD, AXELROD,

B. **32**, 713). — Krystallinische zerfließliche Masse. F: 95° (MARCKW., A.), 108—109° (B., MARCHL.). $[\alpha]_D^{14}$ in wäßr. Lösung: +34,67° (p = 74,2), 27,50° (p = 26,5), 25,59° (p = 4,04) (MARCKW., A.). Über das Drehungsvermögen des Natriumsalzes s. MARCKW., A.

b) ***Inaktive Form, dl-Citramalsäure*** $C_5H_8O_5$ = $HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 14-tägigem Kochen von Isovaleriansäure mit verdünnter Salpetersäure (BREDT, *B.* **14**, 1782; **15**, 2318). Neben Methacrylsäure aus der Citrabrombrenzweinsäure $HO_2C\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch überschüssige Sodalösung (SSEMENOW, Ж. **31**, 289; *C.* **1899** I, 1205). Durch Reduktion von Chlorcitramalsäure mit Zink unter Zusatz von Salzsäure (CARIUS, *A.* **129**, 160; MORAWSKI, *J.* **1878**, 721; PIUTTI, *B.* **31**, 2051). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Methylasparaginsäure $HO_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (PIUTTI, *B.* **31**, 2046). — *Darst.* Man gibt eine Lösung von 50 g Acetessigester in 150 g Äther zu 25 g gepulvertem 98%igem Kaliumcyanid, setzt bei Eiskühlung und unter häufigem Umschütteln allmählich 1 Mol.-Gew. bei 10° gesättigte Salzsäure hinzu und läßt zwei Wochen stehen. Man verdunstet dann im Wasserbade zur Trockne und kocht den Rückstand 6—8 Stunden lang mit einem großen Überschuß von Salzsäure, verdunstet zur Trockne und zieht die Säure mit heißem trocknem Essigester aus (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 287; vgl. DEMARÇAY, *C. r.* **82**, 1337; *Bl.* [2] **27**, 120; MORRIS, *Soc.* **37**, 6). Die Ausbeute wird etwas besser, wenn man auf den Acetessigester erst 1 Mol.-Gew. Blausäure (in Form von Kaliumcyanid und Salzsäure) eine Woche lang und dann ein weiteres Mol.-Gew. Blausäure wiederum eine Woche lang einwirken läßt (MARCKWALD, AXELROD, *B.* **32**, 713).

Monoklin prismatische (SCACCHI, *B.* **31**, 2046; JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1588; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 414), zerfließliche Krystalle (aus Essigester) (PIU.). F: 119° (MI., TI.), 115—117° (SSEM.). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aceton, heißem Essigester, unlöslich in Benzol und Petroläther (PIU.). Läßt sich mittels Brucins in die aktiven Komponenten spalten (MARCKW., AX.), desgl. mittels Strychnins (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *H.* **43**, 413). — Liefert bei der Destillation Citraconsäureanhydrid (CAR.; DEM.; MI., TI.).

$K_2C_5H_6O_5$ + aq. Tafeln; wird bei 100° wasserfrei (CAR.). — $Ag_2C_5H_6O_5$. Nadeln (aus heißem Wasser). Verpufft beim Erhitzen (MI., TI.). — $MgC_5H_6O_5$. Amorph. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol krystallinisch (MOR.). — $Ca(C_5H_7O_5)_2 + 5H_2O$. Nadeln (MOR.). — $CaC_5H_6O_5 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag (MOR.). — $CaC_5H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser (BREDT; MOR.). — $Ba(C_5H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallkrusten. In Wasser leicht löslich (MOR.). — $BaC_5H_6O_5$. Gummi (CAR.; MOR.). — $ZnC_5H_6O_5 + 2H_2O$. Krystalle (MOR.). Verliert alles Wasser erst bei 180° (MI., TI.). — $PbC_5H_6O_5 + 3^1/_2H_2O$. Krusten (MOR.). — $PbC_5H_6O_5 + PbO + 3H_2O$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag (MOR.).

2-Methyl-butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1), Citramalsäure-monoamid $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf reine Citrabrombrenzweinsäure (LUTZ, *B.* **35**, 4370). — Krystallaggregate. F: 139° bis 141°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser Citramalsäure.

Citramalsäure-äthylester-nitril, β-Oxy-β-cyan-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-cyanhydrin $C_7H_{11}O_3N$ = $NC\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester und Blausäure bei Gegenwart von etwas Kaliumcyanid; man gibt zum abgekühlten Reaktionsprodukt eine Spur Schwefelsäure und destilliert im Vakuum (ULTÉE, *R.* **28**, 21; vgl. DEMARÇAY, *Bl.* [2] **27**, 120; MORRIS, *Soc.* **37**, 6). Aus der Natriumdisulfit-Verbindung des Acetessigesters und einer gesättigten wäßr. Cyankaliumlösung (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1227). — In der Kälte krystallinische Masse. F: 8,5°; $Kp_{16,5}$: 127—128°; $D^{13,5}$: 1,0886 (U., *B.* **39**, 1858; *R.* **28**, 22). Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin (B., G.), unlöslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Wasser (U.). $n_D^{13,5}$: 1,43557 (U.). — Ist in reinem Zustande ziemlich beständig (B., G.). Dissoziation in Acetessigsäureäthylester und Blausäure bei 0° und bei 25° in Gegenwart von Alkali: U.

3-Chlor-2-methyl-butanol-(2)-disäure, α'-Chlor-α-oxy-α-methyl-bernsteinsäure, Chlorcitramalsäure $C_5H_7O_5Cl$ = $HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf citraconsaures Barium (CARIUS, *A.* **126**, 204) oder auf freie Citraconsäure (MELIKOW, FELDMANN, *A.* **253**, 87). Durch Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung von Citraconsäure und nachfolgendes Eindampfen (GOTTLIEB, *A.* **160**, 102; vgl. SWARTS, *J.* **1873**, 582; MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 388). Durch Einw. von Chlor auf eine wäßr. Lösung von citraconsaurem Natrium, neben anderen Produkten (GO., *A.* **160**, 104; vgl. MORAWSKI, *J. pr.* [2] **12**, 369) Durch Einw. von Chlor in Wasser auf Mesaconsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] **11**, 466), sowie mesaconsaures Natrium (MO., *J. pr.* [2] **12**, 392) und nachfolgendes Erhitzen. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure $CH_3\cdot CCl(CO_2H)\cdot CHCl\cdot CO_2H$ (GOTTLIEB,

A. **160**, 101; MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 385; vgl. SWARTS, *J.* **1873**, 582), sowie Mesadichlorbrenzweinsäure $CH_3 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (MI., TI., *J. pr.* [2] **52**, 338). — *Darst.* Man leitet Chlor in eine mäßig verdünnte Lösung von citraconsaurem Natrium, bis eine Trübung eintritt, fällt dann mit Bariumacetat und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. Entweder übergießt man nun den Niederschlag mit konz. Salzsäure, bringt im Wasserbade zur Verdunstung und extrahiert dann mit Äther; oder man trocknet den ausgewaschenen Niederschlag, übergießt ihn mit 95%igem Alkohol, leitet Chlorwasserstoff ein, filtriert das gebildete Bariumchlorid ab und dampft das Filtrat bei mäßiger Wärme ein (GOTTLIEB, *A.* **160**, 102, 104). — Monoklin prismatische (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1587; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 415) Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 139° (ME., FE.). — Liefert bei der trocknen Destillation Chlorcitraconsäureanhydrid (GO., *J. pr.* [2] **8**, 73). Gibt beim Erhitzen mit 10 Tln. Wasser auf 110—120° Citraweinsäure $HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, neben Aceton, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd (MO., *J. pr.* [2] **10**, 88). Chlorcitramalsaures Barium gibt beim Kochen mit Wasser citraweinsaures Barium (MO., *J. pr.* [2] **10**, 74). *Kocht man Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Barytwasser, so entsteht citra*weinsaures und oxycitraconsaures (= methyl-äthylenoxyddicarbonsaures) Barium (MO., *J. pr.* [2] **10**, 78; **11**, 432; SCHERKS, *A.* **227**, 237). Chlorcitramalsäure gibt auch mit alkoholischer Kalilauge Oxycitraconsäure (MELIKOW, FELDMANN, *A.* **253**, 89).

$Ag_2C_5H_5O_5Cl$. Krystalle. Scheidet schon bei mäßiger Wärme Chlorsilber ab (GO.). — $BaC_5H_5O_5Cl + 4H_2O$. Mikroskopische Tafeln (CA.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, aber nicht ohne Zersetzung (GO.). Verliert über Schwefelsäure oder bei 30—40° $2H_2O$ (GO.). — $PbC_5H_5O_5Cl + 4H_2O$. Nadelförmige oder schuppige Krystalle. Verliert leicht $2H_2O$ (GO.).

α-Chlor-β-oxy-β-cyan-buttersäure-äthylester, Chlorcitramalsäure-äthylesternitril, α-Chlor-acetessigsäure-äthylester-cyanhydrin $C_7H_{10}O_3NCl = NC \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Kaliumsalz des α-Cyan-acetessigsäure-äthylesters beim Stehen einer Lösung von 1 Vol. α-Chlor-acetessigsäure-äthylester in 10 Vol. absolutem Äther mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid; man filtriert nach einem Tage, kocht das Filtrat einige Stunden mit wenig Kaliumcyanid und verdunstet es dann (EPPRECHT, *A.* **278**, 71). — Unbeständiges Öl. Zerfällt leicht in α-Chlor-acetessigester und HCN.

3-Brom-2-methyl-butanol-(2)-disäure, α'-Brom-α-oxy-α-methyl-bernsteinsäure, Bromcitramalsäure $C_5H_7O_5Br = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Monokline (?), gewölbte Tafeln (aus Chloroform + wenig Äther). Sehr hygroskopisch. F: 104° (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1587).

4. ***2-Methyl-butanol-(3)-disäure, α-Oxy-propan-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure, α-Oxy-brenzweinsäure, α'-Oxy-α-methyl-bernsteinsäure, β-Methyl-äpfelsäure*** $C_5H_8O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Mono- und Diäthylester beim Versetzen innerhalb 2 Stunden von 50 g Methyloxalessigsäurediäthylester, verteilt in 500 g Wasser, mit 700—720 g Natriumamalgam (von $2^1/_2\%$) unter zeitweiser Kühlung. Man hält durch verdünnte Schwefelsäure die Lösung annähernd neutral. Dann neutralisiert man, äthert den Diäthylester aus und versetzt in der Wärme mit Barytwasser, um die Schwefelsäure auszufällen und die Estersäure zu verseifen. Man neutralisiert das Filtrat mit Salpetersäure, fällt mit basischem Bleiacetat oder Bleinitrat das Bleisalz der β-Methyl-äpfelsäure aus und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff (W. WISLICENUS, *B.* **25**, 199). Durch Verseifung des Diäthylesters oder des Natriumsalzes des Monoäthylesters mit verdünnter alkoholischer Natronlauge (W., *B.* **25**, 1484). Bei 10—12-tägigem Stehen einer wäßr. Lösung der α-Chlor-α'-oxy-α-methyl-bernsteinsäure mit Zink (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 294). — Monoklin prismatische (SCACCHI, *B.* **31**, 2049; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 415) Krystalle (aus Essigester) (PIUTTI, *B.* **31**, 2049); nach JOHNSEN (*C.* **1907** I, 1588) wahrscheinlich triklin. An der Luft etwas zerfließlich (P.). F: 123° (M., T.), 121—122° (P.), 119—120° (W., *B.* **25**, 1485). — Gibt beim Erhitzen Citraconsäureanhydrid und Mesaconsäure (W., *B.* **25**, 1487). — $Na_2C_5H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$ (?). Krystallpulver (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W., *B.* **25**, 1485). — $Ag_2C_5H_6O_5$. Niederschlag. In kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwer löslich (W., *B.* **25**, 200). — $CaC_5H_6O_5 + 3H_2O$. Amorphes Pulver (aus Wasser + Alkohol) (W., *B.* **25**, 201; M., T.). — $BaC_5H_6O_5 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W., *B.* **25**, 1486). — $ZnC_5H_6O_5 + 6H_2O$. Prismatische Krystalle (W., *B.* **25**, 1486). — $PbC_5H_6O_5 + H_2O$. Amorpher Niederschlag (W., *B.* **25**, 200; M., T.).

Monoäthylester $C_7H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion des Methyloxalessigsäurediäthylesters mit Natriumamalgam in mit Schwefelsäure annähernd neutral gehaltener Lösung (s. o. β-Methyl-äpfelsäure); man neutralisiert die Flüssigkeit, äthert den entstandenen Diäthylester der β-Methyl-äpfelsäure aus, dampft die verbleibende wäßr. Lösung ein und extrahiert mit

kochendem absolutem Alkohol das Natriumsalz der Estersäure (W. WISLICENUS, *B.* **25**, 199). — $NaC_7H_{11}O_5$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 166—167° (sintert von 161° ab). Äußerst leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe β-Methyl-äpfelsäure. — Flüssig. Kp_{745}: 250°; Kp_{17}: 138° (W. WISLICENUS, *B.* **25**, 202).

2-Chlor-2-methyl-butanol-(3)-disäure, α-Chlor-α'-oxy-α-methyl-bernsteinsäure, β-Chlor-β-methyl-äpfelsäure („Hydrochloroxycitraconsäure") $C_5H_7O_5Cl = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von Methyl-äthylenoxyddicarbonsäure $CH_3 \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen C und CH) (Syst. No. 2593) in bei 0° gesättigter Salzsäure (MELIKOW, FELDMANN, *A.* **253**, 91; vgl. MORAWSKI, *J. pr.* [2] **11**, 443). — Tafeln oder Blättchen. Krystallisiert besonders schön aus rauchender Salzsäure (Mo.). Schmilzt unter Zersetzung bei 160—162° (Mo.). In Wasser und Äther leicht löslich (Mo.). — Zerfällt bei höherer Temperatur zum größten Teile in Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Propionsäure (Mo.). Wird durch Natriumamalgam (Mo.) oder Zink (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 294) in β-Methyl-äpfelsäure umgewandelt. — Die Salze sind äußerst unbeständig, da die Säure durch Basen leicht in Salzsäure und Methyl-äthylenoxyddicarbonsäure gespalten wird (Mo.). Eine mit Baryt übersättigte Lösung der Säure scheidet schon beim Stehen in der Kälte, rasch beim Erwärmen Krystalle von methyl-äthylenoxyddicarbonsaurem Barium aus, während beim Kochen der neutralen Lösung des Bariumsalzes außerdem Bariumcarbonat gebildet wird (Mo.). — $CaC_5H_5O_5Cl + 2H_2O$ (ME., F.).

2-Brom-2-methyl-butanol-(3)-disäure, α-Brom-α'-oxy-α-methyl-bernsteinsäure, β-Brom-β-methyl-äpfelsäure („Hydrobromoxycitraconsäure") $C_5H_7O_5Br = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen der Lösung von Methyl-äthylenoxyddicarbonsäure (Syst. No. 2593) in rauchender Bromwasserstoffsäure (SCHERKS, *A.* **227**, 240; MELIKOW, FELDMANN, *A.* **253**, 92). — Monokline (?), gipsähnliche Täfelchen (aus Bromwasserstoffsäure) (JOHNSEN, *C.* **1907 I**, 1587). F: 156° (Zers.) (SCH.).

2-Methyl-butanthiol-(3)-disäure, α-Mercapto-brenzweinsäure, α'-Mercapto-α-methyl-bernsteinsäure $C_5H_8O_4S = HO_2C \cdot CH(SH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung von Pseudothiohydantoin-α-propionsäure $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot S \cdot C{:}NH$ (Ring über CO—NH) durch Kochen mit Barytwasser (ANDREASCH, *M.* **18**, 62). — Wird durch Eisenchlorid oder Jod zu Dithiodibrenzweinsäure (s. u.) oxydiert. Kondensiert sich mit Cyanamid zu Pseudothiohydantoin-α-propionsäure. Gibt beim Schütteln mit Benzylchlorid und Natronlauge α-Benzylthio-brenzweinsäure. Liefert mit Eisenchloridlösung eine rasch vorübergehende Blaufärbung, die mit Ammoniak in Violettrot übergeht, mit Kupfersulfat eine intensive Violettfärbung. — $BaC_5H_6O_4S + H_2O$. Blättchen und Krusten.

α.α'-Dithio-di-brenzweinsäure $C_{10}H_{14}O_8S_2 = \begin{matrix} S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \\ S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation der α-Sulfhydryl-brenzweinsäure mittels Eisenchlorids oder Jods (ANDREASCH, *M.* **18**, 68). — Sirup. — Gibt mit Zink und Salzsäure α-Sulfhydryl-brenzweinsäure. — $Ba_2C_{10}H_{10}O_8S_2 + H_2O$ (im Exsiccator getrocknet). Krusten und körniger Niederschlag.

5. ***Methylolbutandisäure, γ-Oxy-propan-α.β-dicarbonsäure, [Oxymethyl]-bernsteinsäure, γ-Oxy-brenzweinsäure, Itamalsäure*** $C_5H_8O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Itachlorbrenzweinsäure $CH_2Cl \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bei der Einw. von Wasser oder kohlensauren Alkalien in der Wärme (SWARTS, *Z.* **1867**, 648). Aus Itabrombrenzweinsäure beim Kochen mit Wasser oder mit Sodalösung (FITTIG, LANDOLT, *A.* **188**, 76). Man kocht Itachlorbrenzweinsäure mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat, neutralisiert die Lösung mit Kalkmilch, kocht auf, filtriert, dampft ein und fällt durch Alkohol itamalsaures Calcium aus, während das Calciumsalz der Paraconsäure $C_5H_6O_4$, welche als Lactonsäure der Itamalsäure zugehört, in Lösung bleibt (SWARTS, *Z.* **1867**, 648). Paraconsäure (Syst. No. 2619) entsteht ferner, wenn man Itabrombrenzweinsäure mit ca. 10 Tln. Wasser mehrere Stunden kocht, nach dem Erkalten die gebildete Bromwasserstoffsäure mit Silberoxyd, aus dem Filtrat gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat eindampft (FITTIG, BEER, *A.* **216**, 90). Paraconsäure bildet sich auch aus Aconsäure durch sehr langes Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig (REITTER, *B.* **31**, 2723). Kocht man paraconsaures Calcium längere Zeit mit Wasser und Calciumcarbonat, dampft das Filtrat ein und fällt es mit Alkohol, so erhält man itamalsaures Calcium (F., BE., *A.* **216**, 88). Der Diäthylester der Itamalsäure entsteht durch Behandlung von 10 g Formylbernsteinsäure-

diäthylester in 50 g absolutem Äther mit aktiviertem Aluminium und etwas Wasser; man verseift den Ester mit alkoholischer Natronlauge (W. WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 359). — Itamalsäure ist in freiem Zustande nicht isoliert. Durch Zersetzung von itamalsaurem Calcium mit Oxalsäure oder von itamalsaurem Silber mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösungen erhält man Paraconsäure (Syst. No. 2619) (F., BE., *A.* **216**, 87). Geschwindigkeit des Übergangs von Itamalsäure in Paraconsäure: HJELT, *B.* **25**, 3174.

$NH_4C_5H_7O_5 + C_5H_8O_5$. Tafeln (aus kochendem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (S.). — $Na_2C_5H_6O_5$ (S.). — $CuC_5H_6O_5$. Blaugrünes Krystallpulver (S.). — $2CuC_5H_6O_5 + CuO$. Blaßblau (S.). — $Ag_2C_5H_6O_5$. Krystallinischer Niederschlag (S.). — $Ag_2C_5H_6O_5 + H_2O$. Amorph (S.). — $CaC_5H_6O_5 + H_2O$. Weißes Pulver. In Wasser sehr schwer löslich (F., BE.). — $CaC_5H_6O_5 + 3H_2O$. Krystalle (S.). — $PbC_5H_6O_5$. Krystallinisches Pulver (S.).

Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe Itamalsäure. — Flüssigkeit von angenehmem Geruch (SWARTS, *Z.* **1867**, 650). Kp_{12}: 150—152° (W. WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 359).

2-Methylol-butanamid-(4)-säure-(1), β-Itamalamidsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Itabrombrenzweinsäure und methylalkoholischem Ammoniak; die freie Säure erhält man aus dem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff (LUTZ, *B.* **35**, 4376). — Kryställchen. F: 118—120° (unscharf). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser Paraconsäure. — $NH_4C_5H_8O_4N$. Hygroskopische Krystallkrusten. F: 98—101°. — $AgC_5H_8O_4N$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser.

2-Chlor-2-methylol-butandisäure, α-Chlor-α-[oxymethyl-bernsteinsäure, β-Chlor-itamalsäure $C_5H_7O_5Cl = HO\cdot CH_2\cdot CCl(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Verdunsten einer mit Chlor gesättigten wäßr. Lösung von Itaconsäure über Schwefelsäure (SWARTS, *J.* **1873**, 583). Beim Einleiten von Chlor in eine mit Soda abgesättigte Lösung von Itaconsäure; man erhitzt nach Zusatz von Salzsäure im Wasserbade und äthert die rückständige Lösung aus (MORAWSKI, *J. pr.* [2] **7**, 158; vgl. WILM, *A.* **141**, 28). — Krystalle. F: 150° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser (S.). — Die konz. Lösung gibt mit Bariumacetat keinen Niederschlag (Unterschied von Chlorcitramalsäure) (M., *J. pr.* [2] **7**, 160). Das neutrale Calciumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chlorcalcium und die Calciumsalze der Oxyparaconsäure $HO_2C\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO$ / CH_2——O (Ring) und Itaweinsäure $HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (M., *J. pr.* [2] **11**, 451). Wird Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt gekocht, so entsteht Formylbernsteinsäure (M., *J. pr.* [2] **11**, 461).

6. ***2-Methylsäure-butanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-propan-α.α-dicarbonsäure, Oxy-äthyl-malonsäure, Äthyltartronsäure*** $C_5H_8O_5 = HO\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen von Chlor-äthylmalonsäurediäthylester mit Kalilauge (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* **209**, 233). Beim Verseifen von Jod-äthylmalonsäurediäthylester mit Barytwasser (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* **239**, 127). — *Darst.* Man behandelt 10 g rohes dimolekulares Propionylcyanid (s. u.) mit 5 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure einige Stunden bei 0°, läßt nach Zusatz weiterer 5 ccm Salzsäure 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt dann mit Wasser und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Man dampft ab, äthert die Säure aus und reinigt sie durch Überführung in das Bleisalz (BRUNNER, *M.* **14**, 124). — Krystallisiert mit $1H_2O$ in anscheinend monoklinen (BECKE, *M.* **14**, 125; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 406) Täfelchen (aus Wasser). F: 64—70° (BR.). Verliert bei 60° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 115—116° (BR.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., G.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 115—180° in α-Oxy-buttersäure und Kohlendioxyd (C., G.; BR.). — $Ag_2C_5H_6O_5$. Mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser) (BR.). — $BaC_5H_6O_5 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser) (BR.).

Acetoxy-äthyl-malonsäure-diäthylester, Äthyltartronsäure-diäthylester-acetat $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetoxymalonsäurediäthylester durch Behandlung mit 1 At.-Gew. Natrium in ätherischer Lösung und 10-stündiges Kochen des Reaktionsproduktes mit Äthyljodid (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 2999). — Öl. Kp_{30}: 151—153°.

Propionyloxy-äthyl-malonsäure-dinitril, „dimolekulares Propionylcyanid" $C_8H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CN)_2$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *M.* **15**, 773. — *B.* Aus Propionylchlorid und Silbercyanid bei 100°, neben Propionylcyanid (CLAISEN, MORITZ, *B.* **13**, 2121). Aus Propionylbromid und Silbercyanid, in Gegenwart von Äther (LOBRY DE BRUYN, *R.* **3**, 390). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch aus 20 g Propionsäureanhydrid und 100 ccm mit Calciumchlorid getrocknetem Äther bei 0° mit 10 g gepulvertem Kaliumcyanid und schüttelt das Ganze 3 Tage lang; man verdünnt mit 50 ccm Äther und leitet unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein (BRUNNER, *M.* **14**, 120). — Lauchartig riechende

Säulen (aus verdünntem Alkohol). F: 59° (L. DE B.), 58° (BR.). Siedet fast unzersetzt bei 227—228° unter 740 mm (BR.); Kp: 200—210° (L. DE B.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (L. DE B.). — Löst sich in warmem Wasser unter Abspaltung von HCN (BR.). Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Propionsäure, NH_3 und HCN (BR.). Rauchende Salzsäure erzeugt Äthyltartronsäure (BR.). Liefert mit Phenylhydrazin in Äther symm. Propionyl-phenyl-hydrazin (BR.).

7. ***2-Methylsäure-butanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-propan-α.α-dicarbonsäure, [α-Oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_5H_8O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Malonsäure bei 1—2-tägigem Stehen von 1 Tl. Äthylidenmalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 772) mit 20 Tln. Barytwasser; das gebildete Bariummalonat bleibt ungelöst, während aus der Lösung durch Alkohol das Salz der Oxyäthylmalonsäure gefällt wird (KOMNENOS, *A.* **218**, 163). — Zähflüssiger Sirup. — $Ag_2C_5H_6O_5$. Amorpher Niederschlag.

8. ***2-Methylsäure-butanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-propan-α.α-dicarbonsäure, [β-Oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die Butyrolacton-α-carbonsäure (Syst. No. 2619), entsteht beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-malonsäure mit Wasser; sie gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der [β-Oxy-äthyl]-malonsäure (FITTIG, RÖDER, *A.* **227**, 19). Weiter entsteht die Lactonsäure aus Cyclopropandicarbonsäure-(1.1) bei 1—2 Minuten langem Kochen mit einer Mischung gleicher Vol. konz. Schwefelsäure und Wasser (F., R.). Die Natriumverbindung des Äthylesters der Lactonsäure bildet sich bei Einw. von Äthylenoxyd auf Natrium-Malonsäurediäthylester in Alkohol (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 720; **34**, 1971, 1976). — $Ag_2C_5H_6O_5$. Krystalle (aus Wasser) (F., R.; T., L.). — $BaC_5H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$. Verfilzte Krystallaggregate. Verliert bei 100° 1 Mol.-Gew. Wasser (F., R.).

Diamid $C_5H_{10}O_3N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. alkoholischer Ammoniaklösung auf Butyrolacton-α-carbonsäureäthylester (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 721; **34**, 1977). — Nadeln (aus 94%igem Alkohol). F: 150°.

4. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_5$.

1. ***Hexanol-(2)-disäure, α-Oxy-butan-α.δ-dicarbonsäure, α-Oxy-adipinsäure, Adipomalsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Bromadipinsäure und Kalilauge (INCE, *Soc.* **67**, 159; vgl. GAL, GAY-LUSSAC, *Bl.* [2] **14**, 8). Durch Reduktion von Pyridin-α-carbonsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, *M.* **11**, 522). — Krystalle (aus Äther). F: 151° (I.). Sublimiert unzersetzt (I.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (I.). — Gibt bei Einw. von Phosphorjodür Adipinsäure (W.). — $PbC_6H_8O_5 + 5H_2O$. Schuppen (aus heißer Bleiacetatlösung). Schmilzt unter kochendem Wasser. Verliert in gelinder Wärme $2H_2O$ (GAL, GAY-LUSSAC).

2. ***2-Methyl-pentanol-(2)-disäure, γ-Oxy-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α-methyl-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Valerolacton-γ-carbonsäure $\underset{O\text{———————}CO}{HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2619), entsteht bei 24-stündigem Kochen des Lactons $\underset{O\text{————}CO}{(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}$ mit 9 Tln. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser); man verjagt flüchtige Säuren, dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, kocht den Rückstand in wäßr. Lösung mit Calciumcarbonat, dampft das Filtrat ein und fällt das Calciumsalz aus konz. Lösung durch Alkohol aus (FITTIG, BREDT, *A.* **208**, 62). Die Lactonsäure entsteht auch bei 14-tägigem Kochen von Isocapronsäure mit verdünnter Salpetersäure (BREDT, *B.* **14**, 1781), ferner beim Kochen von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) mit verdünnter Salpetersäure (KIPPING, *Soc.* **67**, 352). — *Darst.* Man tropft langsam 100 g Lävulinsäure in ein abgekühltes Gemisch von 60 g Kaliumcyanid und 20 g Wasser, läßt 24 Stunden lang kalt stehen und gibt dann vorsichtig 90 g Salzsäure (spez. Gew.: 1,19) hinzu. Nach 10-stündigem Stehen wird das Produkt wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand 20 Minuten lang mit 100 g Salzsäure (spez. Gew.: 1,19) auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf schüttelt man wieder mit Äther aus und führt die Lactonsäure durch Kochen mit Barytwasser in das Bariumsalz der α-Oxy-α-methyl-glutarsäure über, das beim Eindampfen der Lösung auskrystallisiert; oder man reinigt sie durch Vakuumdestillation. Das Calcium- und Strontiumsalz bilden sich beim Kochen der Lactonsäure mit Calcium- bezw. Strontiumhydroxyd und Wasser

(Block, Kreckeler, Tollens, *A.* **238**, 288). — Die durch Zersetzung der Salze erhaltene Lösung gibt beim Eindampfen die Lactonsäure (Syst. No. 2619) (F., Br.; Bl., Kr., T.). — $Ag_2C_6H_8O_5$. Sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (F., Br.). — $CaC_6H_8O_5 + 7H_2O$. Büschel von Nadeln (aus heißem Wasser). In kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich (F., Br.). — $SrC_6H_8O_5 + 4H_2O$ (Bl., Kr., T.). — $BaC_6H_8O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (Bl., Kr., T.). — $ZnC_6H_8O_5$ (Bl., Kr., T.).

3. ***2-Methylol-pentandisäure, δ-Oxy-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-[Oxymethyl]-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Eintragen von Natriumamalgam (von 4%) in eine siedende Lösung von 40 g Pyridin-β-carbonsäure und 200 g Kaliumhydroxyd in 0,8 Liter Wasser (Weidel, *M.* **11**, 503); man reinigt die Säure durch Darstellung ihres Diäthylesters, den man mit alkoholischer Kalilauge verseift (Fichter, Beisswenger, *B.* **36**, 1202). Das Bariumsalz bildet sich aus dem Äthylester der δ-Valerolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) durch Verseifung mit Barytwasser (W.). — Sirup, der sehr langsam krystallisiert (F., B.). — Liefert beim Destillieren im Vakuum α-Methylen-glutarsäure und deren Anhydrid (?) (F., B.). — $BaC_6H_8O_5$ (bei 220°). Amorph.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxymethyl-glutarsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Fichter, Beisswenger, *B.* **36**, 1202). — Flüssig. Kp_{12-13}: 174—176°.

4. ***2-Methylsäure-pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-butan-α.α-dicarbonsäure, Oxy-propyl-malonsäure, Propyltartronsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6-stündigem Kochen von 1 Tl. des aus „dimolekularem Butyrylcyanid" (s. u.) entstehenden Diamids mit einer Lösung von 2 Tln. Ätzkali in 10 Tln. absolutem Alkohol; es fällt das Kaliumsalz aus; man führt es mit Bleiacetat in das Bleisalz über und zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff (Brunner, *M.* **15**, 753). — Monokline (Graber, *M.* **15**, 754) Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmilzt wasserhaltig bei 52—56°, wasserfrei bei 122° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wasserfrei auch leicht löslich in Äther. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und α-Oxy-n-valeriansäure bezw. deren Anhydrid. — $PbC_6H_8O_5$. Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Äußerst schwer löslich in Wasser.

Butyryloxy-propyl-malonsäure-diamid $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CO\cdot NH_2)_2$. Zur Konstitution vgl. Brunner, *M.* **15**, 773. — *B.* Beim Vermischen von 10 g rohem „dimolekularem Butyrylcyanid" (s. u.) mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (72 g konz. Schwefelsäure, 13 g Wasser) unter Eiskühlung; man läßt 12 Stunden lang stehen und fällt dann durch Eis (Brunner, *M.* **15**, 750). — Mikroskopische Säulen (aus Chloroform). F: 150°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und in warmem Wasser. — Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Propyltartronsäure.

Butyryloxy-propyl-malonsäure-dinitril, „dimolekulares Butyrylcyanid" $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CN)_2$. Zur Konstitution vgl. Brunner, *M.* **15**, 773. — *B.* Neben Butyrylcyanid beim Erhitzen von Butyrylchlorid mit Silbercyanid in geschlossenem Gefäß (Moritz, *Soc.* **39**, 16). Aus Buttersäureanhydrid und Kaliumcyanid (Brunner, *M.* **15**, 748). — Flüssig. Kp: 232—235° (M.). — Gibt bei Einw. von kalter, mäßig verdünnter Schwefelsäure Butyryloxy-propyl-malonsäure-diamid und Butyrylameisensäureamid (B., *M.* **15**, 750). Liefert beim Kochen mit Säuren Propyltartronsäure (B.).

5. ***2-Methylsäure-pentanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-butan-α.α-dicarbonsäure, [β-Oxy-propyl]-malonsäure*** $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Valerolacton-α-carbonsäure $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2619), entsteht durch Eindunsten der Lösung von Allylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure und nachfolgendes Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (Fittig, Hjelt, *A.* **216**, 53; vgl. Marburg, *A.* **294**, 121 Anm.). Sie entsteht ferner bei 1/4-stündigem Kochen von 1 Tl. [β-Brom-propyl]-malonsäure mit 10—12 Tln. Wasser (Marburg, *A.* **294**, 122), sowie beim Kochen von Methylvinaconsäure $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$ mit 50-prozentiger Schwefelsäure (M., *A.* **294**, 125). Aus der Lactonsäure erhält man beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der [β-Oxy-propyl]-malonsäure (F., Hj., *A.* **216**, 54). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht schon bei kurzem Kochen der wäßr. Lösung in die Lactonsäure über (F., Hj.). — $Ag_2C_6H_8O_5$. Feinflockiger Niederschlag (F., Hj.). — $CaC_6H_8O_5$. Blättchen. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (F., Hj.). — $BaC_6H_8O_5 + H_2O$. Verfilzte Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in kaltem (F., Hj.; M.). Unlöslich in Alkohol (F., Hj.). — $BaC_6H_8O_5 + 2H_2O$. Verfilzte Nadeln (M.).

[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-malonsäure-diamid $C_6H_{11}O_3N_2Cl$ = $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoholischem Ammoniak auf den δ-Chlor-γ-valerolacton-α-carbonsäureäthylester (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 721; **34**, 1978). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°.

[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-malonsäure-äthylester-hydrazid $C_8H_{15}O_4N_2Cl$ = $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf den δ-Chlor-γ-valerolacton-α-carbonsäureäthylester (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1978). Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

6. ***2-Methylsäure-pentanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-butan-α.α-dicarbonsäure, [γ-Oxy-propyl]-malonsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

[γ-Methoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[γ-chlor-propyl]-äther mit Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat in Alkohol (GRANGER, *B.* **30**, 1059). — Öl. Kp: 254—258°.

[γ-Äthoxy-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Malonsäurediäthylester und Äthyl-[γ-brom-propyl]-äther (NOYES, *Am.* **19**, 778). — Flüssig. Kp: 273°. D_{15}^{15}: 1,016.

[γ-Methoxy-propyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [γ-Methoxy-propyl]-cyanessigsäure-äthylester, δ-Methoxy-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester $C_9H_{15}O_3N$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[γ-chlor-propyl]-äther mit Cyanessigsäureäthylester und Natriumäthylat in wenig Alkohol (GRANGER, *B.* **30**, 1058). — Öl. Siedet bei 220—230° unter starker Zersetzung.

7. ***3-Methyl-pentanol-(3)-disäure, β-Oxy-β-methyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-Oxy-β-methyl-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *Darst.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen zu 1 Tl. Methyldiallylcarbinol eine 4%ige Lösung von 5 Tln. Kaliumpermanganat, verdunstet die filtrierte Flüssigkeit bis zur Krystallisation und säuert mit Schwefelsäure an. Die freien Säuren werden in Äther aufgenommen, der Äther verdunstet und der Rückstand an Bleioxyd gebunden. Das Bleisalz der β-Oxy-β-methyl-glutarsäure ist leicht in Wasser löslich, während das der Oxalsäure usw. ungelöst bleibt. Man macht die Säure mit Schwefelwasserstoff frei und reinigt sie durch Überführung in ihr Silbersalz (SOROKIN, *J. pr.* [2] **23**, 276). — Sirup. — $2CuC_6H_8O_5 + Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Tafelförmige Blättchen. — $Ag_2C_6H_8O_5$. Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich größtenteils beim Erwärmen mit Wasser; ein Teil des Salzes scheidet sich aber beim Erkalten krystallinisch aus dem Filtrat ab. — $CaC_6H_8O_5$ (bei 110°). Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $ZnC_6H_8O_5$. Amorph. In Alkohol unlöslich.

8. ***3-Methylsäure-pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-butan-α.β-dicarbonsäure, α'-Oxy-α-äthyl-bernsteinsäure, β-Äthyl-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***Säure von Lutz*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Monoamid $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (s. u.) entsteht bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf die hochschmelzende α'-Brom-α-äthyl-bernsteinsäure; man verseift es durch Kochen mit Barytwasser (LUTZ, *B.* **35**, 4372). — Kryställchen (aus Äther + Benzol). F: 108° bis 109°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester.

Monoamid $C_6H_{11}O_4N$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Siehe die Säure. — Täfelchen. F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Erhitzen mit Barytwasser die β-Äthyl-äpfelsäure vom Schmelzpunkt 108—109° (LUTZ, *B.* **35**, 4372).

b) ***Säure von Fichter, Goldhaber*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Reduktion von Äthyloxalessigsäureäthylester mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther; man verseift ihn mit 10%iger Kalilauge (FICHTER, GOLDHABER, *B.* **37**, 2382). — Prismen (aus Äther-Petroläther). F: 133—134°. — Liefert bei der Destillation hauptsächlich Äthylmaleinsäure, daneben wenig Äthylidenbernsteinsäure und Äthylfumarsäure. Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure Äthyl-umbelliferon (Syst. No. 2511).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. Kp_{12}: 133—135° (FICHTER, GOLDHABER, *B.* **37**, 2382).

c) ***Säure von Doebner, Segelitz*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-α-äthyl-buttersäure in 70° warme 10%ige wäßr. Kalilauge und 1-stündiges Erwärmen (DOEBNER, SEGELITZ, *B.* **38**, 2735). — Blumenkohlartige Gebilde. F: 86—87° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform,

Benzol, Petroläther. — *Gibt bei der Destillation bei 200° nur Äthylmaleinsäure.* — $CuC_6H_8O_5 + 1^1/_2H_2O$. — $Ag_2C_6H_8O_5 + 2^1/_2H_2O$. Schwer lösliches Pulver. — $ZnC_6H_8O_5 + 1^1/_2H_2O$. — $PbC_6H_8O_5 + H_2O$. Schwer lösliches Pulver.

9. ***3-Methylsäure-pentanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Oxy-α-äthyl-bernsteinsäure, α-Äthyl-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-α-äthyl-bernsteinsäure und überschüssiger Sodalösung, neben α-Äthyl-acrylsäure (SSEMENOW, Ж. **31**, 283; *C.* **1899** I, 1205). — Prismen (aus Äther). F: 131—133°. — $CaC_6H_8O_5 + 2H_2O$.

10. ***3-Methylsäure-pentanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-butan-α.β-dicarbonsäure, [α-Oxy-äthyl]-bernsteinsäure, γ-Methyl-itamalsäure*** $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Valerolacton-β-carbonsäure (γ-Methyl-paraconsäure) (Syst. No. 2619), entsteht, wenn man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. bernsteinsaurem Natrium, 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetaldehyd 12 Stunden im Druckrohr auf 100° und darauf 24 Stunden auf 115—120° erhitzt. Man behandelt die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf, dampft die rückständige Lösung ein, säuert mit Salzsäure stark an und äthert aus. Man löst den Ätherrückstand in heißem Wasser, filtriert, dampft ein, extrahiert die γ-Methyl-paraconsäure mit Chloroform, wobei Bernsteinsäure ungelöst bleibt, und krystallisiert sie aus Benzol um (FITTIG, FRÄNKEL, *A.* **255**, 18, 23). γ-Methyl-paraconsäure bildet sich ferner aus β-Brom-γ-methyl-paraconsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam (FIT., SCHEEN, *A.* **331**, 141); bei der Reduktion von Methylaconsäure (Syst. No. 2619) mit Natriumamalgam (FIT., SCH., *A.* **331**, 142); neben γ-Methyl-itaconsäure aus cis-1-Methyl-cyclopropandicarbonsäure-(2.3) durch Erhitzen mit Wasser auf 210° (PREISWERK, *B.* **36**, 1087). γ-Methyl-paraconsäure-äthylester entsteht aus Acetbernsteinsäurediäthylester beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Aluminiumamalgam; man verseift ihn mit Barytwasser, neutralisiert die Lösung genau mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat ein (FICHTER, PFISTER, *B.* **37**, 1997). — Zur Darstellung von γ-Methyl-paraconsäure trägt man unter Schütteln und anfangs unter Kühlung 4%iges Natriumamalgam in eine Lösung von 25 g Acetbernsteinsäure im gleichen Vol. Alkohol, die man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt hat, ein, indem man jeweilig Wasser zugibt und mit verdünnter Schwefelsäure partiell neutralisiert; man trägt im ganzen das Dreifache der berechneten Menge Natriumamalgam ein; man neutralisiert schließlich genau mit Schwefelsäure, filtriert, dampft ein, gießt vom auskrystallisierten Natriumsulfat ab, säuert mit Schwefelsäure an und extrahiert die γ-Methyl-paraconsäure mit Äther (FIT., SPENZER, *A.* **283**, 68; FIT., SCH., *A.* **330**, 306).

Aus der γ-Methyl-paraconsäure gewinnt man das Bariumsalz der Methylitamalsäure durch 1-stündiges Kochen mit Barytwasser (FIT., FR.). — Die freie Säure zerfällt in Wasser und γ-Methyl-paraconsäure (FIT., FR.). Geschwindigkeit dieses Zerfalls: HJELT, *B.* **25**, 3174. — $Ag_2C_6H_8O_5$. Flockiger Niederschlag. In Wasser schwer löslich (FIT., FR.). — $CaC_6H_8O_5 + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in heißem (FIT., FR.). — $BaC_6H_8O_5 + 3H_2O$. Krystallinisch (FIT., FR.).

[α-Äthoxy-äthyl]-bernsteinsäure $C_8H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf γ-Methyl-paraconsäure-äthylester (FITTIG, SCHEEN, *A.* **330**, 309). — Zähflüssig. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. — Gibt bei 6-stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 140° γ-Methylparaconsäure. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Niederschlag. — $CaC_8H_{12}O_5$. Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_8H_{12}O_5$. Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

[α-Äthoxy-äthyl]-bernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [α-Äthoxy-äthyl]-bernsteinsäure durch Esterifizierung mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (FIT., SCH., *A.* **330**, 309). — Flüssig. Kp: 253—255°.

5.5.5-Trichlor-3-methylsäure-pentanol-(4)-säure-(1), [β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-bernsteinsäure, γ-[Trichlormethyl]-itamalsäure $C_6H_7O_5Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-[Trichlormethyl]-paraconsäure $CCl_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ / O——CO (Syst. No. 2619), entsteht bei 3—4-stündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Chloral, wasserfreiem bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 110—120°. Man behandelt mit viel warmem Wasser, säuert die filtrierte Lösung stark mit Schwefelsäure an, filtriert nach einigen Stunden und äthert die klare Lösung aus. Man verdampft die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser und dampft ab, um Chloral und Essigsäure zu entfernen. Neutralisiert man die wäßr. Lösung der Lactonsäure

mit Calciumcarbonat und kocht längere Zeit, so fällt das Calciumsalz der Trichloritamalsäure aus (FITTIG, MILLER, *A.* **255**, 43, 46). — $CaC_6H_5O_5Cl_3$. Pulver. Schwer löslich.

11. ***3-Methylsäure-pentanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-butan-α.β-dicarbonsäure, [β-Oxy-äthyl]-bernsteinsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Eintragen von 4%igem Natriumamalgam in eine siedende Lösung von 30 g pyridin-γ-carbonsaurem Natrium in 1,2 Liter Wasser. Man dampft, nachdem die zunächst gelb werdende Flüssigkeit wieder farblos geworden ist, nach Zusatz von Salzsäure ein, extrahiert die Säure mit Alkohol und behandelt sie mit Alkohol und Chlorwasserstoff. Hierbei entstehen [β-Chlor-äthyl]-bernsteinsäure-diäthylester und der Äthylester der zur [β-Oxy-äthyl]-bernsteinsäure gehörigen Lactonsäure. Man trennt die Ester durch fraktionierte Destillation; aus dem Ester der Lactonsäure erhält man durch Verseifung mit Barytwasser das Bariumsalz der [β-Oxy-äthyl]-bernsteinsäure (WEIDEL, *M.* **11**, 517). Entsteht neben Cinchonsäure beim Behandeln von Pyridin-β.γ-dicarbonsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, HOFF, *M.* **13**, 582, 601). — $BaC_6H_8O_5$ (bei 220°). Amorph. Leicht löslich in Wasser.

12. ***2.2-Dimethyl-butanol-(3)-disäure, α-Oxy-β-methyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α'-Oxy-α.α-dimethyl-bernsteinsäure, β.β-Dimethyl-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α'-Brom-α.α-dimethyl-bernsteinsäure beim Kochen mit Barytwasser (BAEYER, VILLIGER, *B.* **30**, 1957). Aus der zur β.β-Dimethyl-äpfelsäure gehörigen β-Lactonsäure (Syst. No. 2619), die durch Behandlung von α'-Brom-α.α-dimethyl-bernsteinsäure mit Silberoxyd entsteht, durch Erwärmen mit Alkalien oder Eindampfen mit Salzsäure (BAE., V., *B.* **30**, 1955, 1957). Bei 12-stündigem Stehen der Lösung von 2.2-Dimethyl-butanon-(3)-al-(4)-säure-(1) mit eiskalter verd. Natronlauge (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 860). Der Diäthylester bildet sich bei 24-stündigem Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Oxalsäurediäthylester mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. Zink (in Form von Zinkspänen und etwas amalgamiertem Zink) auf 60—65°; man verseift den Ester durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (RASSOW, BAUER, *B.* **41**, 964; *J. pr.* [2] **80**, 94). — Prismen (aus Essigester). F: 129—131° (BAE., V.), 129° (C., RU.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Essigester und Äther, sehr wenig in Benzol und Chloroform (BAE., V.). — Konnte weder durch Erhitzen noch durch wasserentziehende Mittel in die Lactonsäure verwandelt werden (BAE., V.). Unterwirft man β.β-Dimethyl-äpfelsäure der Destillation im Vakuum, so entsteht ihr Anhydrid $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{—}CO\\ \quad\;\, HO\cdot CH\text{—}CO\end{array}\!\!>O$ (Syst. No. 2528) (FICHTER, HIRSCH, *B.* **33**, 3274).

$Ag_2C_6H_8O_5$. Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (BAE., V.).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe β.β-Dimethyl-äpfelsäure. — Hellgelbes Öl. Siedet bei 248—250° unter ganz geringer Zersetzung; Kp_{12-13}: 123—124°. D^{15}: 1,076. n_D^{21}: 1,4357. — Gibt mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure das Nitrat des β.β-Dimethyl-äpfelsäure-diäthylesters (RASSOW, BAUER, *B.* **41**, 963; *J. pr.* [2] **80**, 92).

α'-Acetoxy-α.α-dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester, Acetat des β.β-Dimethyl-äpfelsäure-diäthylesters $C_{12}H_{20}O_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-äpfelsäure-diäthylester durch Essigsäureanhydrid und einen Tropfen konz. Schwefelsäure (RASSOW, BAUER, *J. pr.* [2] **80**, 93). — Flüssig. Kp_{14}: 140—142°.

Nitrat des β.β-Dimethyl-äpfelsäure-diäthylesters $C_{10}H_{17}O_7N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10 g β.β-Dimethyl-äpfelsäure-diäthylester durch ein Gemisch von 30 g konz. Schwefelsäure und 20 g Salpetersäure (D: 1,41) erst bei 0°, dann bei 50° (RASSOW, BAUER, *J. pr.* [2] **80**, 93). — Flüssig. Kp_{11}: 128°. n_D^{21}: 1,4371.

13. ***2-Methyl-2-methylsäure-butanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-butan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-[β-oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Äthylester der entsprechenden Lactonsäure, der α-Methyl-butyrolacton-α-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 2619), entsteht aus Methyl-[β-brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester bei 1-stündigem Erhitzen auf 210° (MARBURG, *A.* **294**, 104) oder aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-malonsäure-diäthylester bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° (M.); er gibt durch Verseifen mit Barytwasser das Bariumsalz der Methyl-[β-oxy-äthyl]-malonsäure. Letzteres entsteht auch aus Methyl-[β-chlor- oder brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester beim Kochen mit Barytwasser (1,5 Mol.-Gew.) (M.). — $Ag_2C_6H_8O_5$. Niederschlag. In heißem Wasser schwer unter Zersetzung löslich. — $BaC_6H_8O_5 + 3H_2O$. Blättchen.

14. ***2.3-Dimethyl-butanol-(2)-disäure, β-Oxy-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure, α.β-Dimethyl-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO_2C\cdot$

$C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *Darst.* Zu 70 g Methylacetessigester, gelöst in 210 g Äther, gibt man 80 g 98%iges Kaliumcyanid, fügt unter Eiskühlung die berechnete Menge bei 10° gesättigter Salzsäure allmählich hinzu, läßt unter Verschluß 2 Wochen stehen, dampft die Ätherlösung ein und kocht den Ätherrückstand 6—8 Stunden mit viel Salzsäure. Man dampft zur Trockne und extrahiert die Säure mit Essigester (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 298; vgl. KÖNIG, *B.* **12**, 769). — Prismen (aus Essigester). F: 143° (M., T.). In den meisten Solvenzien leicht löslich, unlöslich in Ligroin (M., T.). Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Dimethylmaleinsäureanhydrid (M., T.). — Geht schon beim Stehen über Schwefelsäure zum Teil in Anhydrid über (K.). — $Na_2C_6H_8O_5$ (K.). — $Ag_2C_6H_8O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser), die sich beim Stehen mit der Mutterlauge in glänzende Würfel umwandeln (M., T.). — $CaC_6H_8O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Prismen (M., T.). — $BaC_6H_8O_5 + 2H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (M., T.).

15. ***3-Methyl-2-methylol-butandisäure, α-Oxy-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-[oxymethyl]-bernsteinsäure, α-Methyl-itamalsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester der entsprechenden Lactonsäure, der α-Methyl-paraconsäure-äthylester (Syst. No. 2619), entsteht aus α-Oxymethylen-brenzweinsäure-diäthylester bei Behandlung mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd. Aus der durch Verseifung des Esters erhaltenen α-Methyl-paraconsäure erhält man das Calciumsalz der α-Methyl-itamalsäure durch Neutralisation mit Ätzkalk in der Wärme (FICHTER, RUDIN, *B.* **37**, 1614). — $CaC_6H_8O_5 + 2H_2O$. Krusten.

16. ***3-Methyl-2-methylsäure-butanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-methyl-propan-α.α-dicarbonsäure, Oxy-isopropyl-malonsäure, Isopropyltartronsäure*** $C_6H_{10}O_5$ = $HO\cdot C[CH(CH_3)_2](CO_2H)_2$. *B.* Bei 5-stündigem Erhitzen von Isobutyryloxy-isopropyl-malonsäure-diamid (s. u.) mit Salzsäure (D: 1,1) auf dem Wasserbad; man reinigt die Säure durch Darstellung des Kupfersalzes, das aus der Ammonsalzlösung mit Kupfersulfatlösung ausgefällt wird (BRUNNER, *M.* **15**, 766). — Krystallkörner (aus Wasser). F: 149° (Gasentwicklung). — $Cu_3(C_6H_7O_5)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Ag_2C_6H_8O_5$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Wird beim Stehen krystallinisch.

Isobutyryloxy-isopropyl-malonsäure-diamid, Isobutyrat des Isopropyltartronsäurediamids $C_{10}H_{18}O_4N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot C[CH(CH_3)_2](CO\cdot NH_2)_2$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *M.* **15**, 773. — *B.* Bei der Einw. von verdünnter Schwefelsäure (72 g 95%ige Schwefelsäure + 8 g Wasser) auf rohes „dimolekulares Isobutyrylcyanid" (s. u.) (B., *M.* **15**, 758, 765). — Mikroskopische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 148°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und in warmem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Oxy-isopropylmalonsäure.

Isobutyryloxy-isopropyl-malonsäure-dinitril, Isobutyrat des Isopropyltartronsäuredinitrils, „dimolekulares Isobutyrylcyanid" $C_{10}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot C[CH(CH_3)_2](CN)_2$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *M.* **15**, 773. — *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Silbercyanid (MORITZ, *Soc.* **39**, 13). Aus Isobuttersäureanhydrid und Kaliumcyanid (B., *M.* **15**, 758). — Flüssig. Kp: 226—228°; D: 0,96 (M.). — Gibt bei der Einw. von kalter Schwefelsäure (72 g 95%ige Schwefelsäure + 4 g Wasser) Isobutyrylameisensäureamid, mit verdünnterer Säure (72 g 95%ige Schwefelsäure + 8 g Wasser) Isobutyryloxy-sopropyl-malonsäure-diamid (B.).

17. ***Oxydicarbonsäure*** $C_6H_{10}O_5$ ***von ungewisser Konstitution*** (Oxymethylglutarsäure?). *B.* Aus dem Octan aus Steinkohlenteeröl vom Siedepunkt 121—122° (Bd. I, S. 165) mit Salpetersäure (D: 1,075) bei 130°, neben anderen Verbindungen (AHRENS, *B.* **40**, 849). — Dicker gelber Sirup. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. — $Ag_2C_6H_8O_5$. Gelatinöser Niederschlag.

5. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_5$.

1. ***Heptanol-(4?)-disäure, γ(?)-Oxy-pentan-α.ε-dicarbonsäure, γ(?)-Oxy-pimelinsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Als Natriumsalz durch Aufspaltung der Lactonsäure $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O\text{———}CO \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 2619), erhalten aus Piperylendicarbonsäure (Bd. II, S. 805) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, mit warmer n/10-Natronlauge (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1553). — Nur in den Salzen beständig. — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Flockiger lichtbeständiger Niederschlag. Löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

2. ***Heptanol-(x)-disäure, x-Oxy-pentan-a.ε-dicarbonsäure („Oxyamylendicarbonsäure")*** $C_7H_{12}O_5 = HO \cdot C_5H_9(CO_2H)_2$. *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von je 2 g Chlormekonsäure $C_7H_3O_6Cl$ (s. bei Mekonsäure, Syst. No. 2622) mit 12—14 g rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] **32**, 148). — Durchsichtige Spieße (aus Wasser). F: 149°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol — Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlendioxyd und einen Alkohol $C_5H_{12}O$. — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = HO \cdot C_5H_9(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] **32**, 150). — Dickliche Flüssigkeit. Siedet gegen 250°.

3. ***2-Methyl-hexanol-(2)-disäure, δ-Oxy-pentan-a.δ-dicarbonsäure, a-Oxy-a-methyl-adipinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des durch Anlagerung von Blausäure an δ-Keto-n-capronsäure erhaltenen Oxynitriles mit Salzsäure (FICHTER, LANGGUTH, *B.* **30**, 2051; *A.* **313**, 374). — Nadeldrusen (aus Äther-Petroläther). F: 92°. — Geht bei längerem Erhitzen auf 100° in die sehr hygroskopische und unbeständige δ-Caprolacton-δ-carbonsäure über. Liefert bei der Destillation Hexen-(1)-säure-(6), Hexen-(2)-säure-(6) und eine zweibasische ungesättigte Säure $C_7H_{10}O_4$ (Bd. II, S. 782). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. — $CaC_7H_{10}O_5$. Amorph. — $BaC_7H_{10}O_5$. Amorph.

4. ***3-Methyl-hexanol-(3)-disäure, β-Oxy-β-methyl-butan-a.δ-dicarbonsäure, β-Oxy-β-methyl-adipinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der zugehörigen Lactonsäure, der γ-Valerolacton-γ-essigsäure $\underset{CO\text{———}O}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2619), welche durch Oxydation der β-Methyl-adipinsäure mit Kaliumpermanganatlösung und Ansäuern des Filtrates entsteht (SEMMLER, *B.* **25**, 3517). Der Monoäthylester (s. u.) entsteht durch Einw. von $^n/_{10}$-Natronlauge auf γ-Valerolacton-γ-essigsäure-äthylester, der durch Einw. von Zink auf ein äquimolekulares Gemisch von Lävulinsäureäthylester und Bromessigsäureäthylester gebildet wird (DUDEN, FREYDAG, *B.* **36**, 953). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Niederschlag (S.).

Monoäthylester $C_9H_{16}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe 3-Methyl-hexanol-(3)-disäure. — $AgC_9H_{15}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Sehr lichtempfindlich (DUDEN, FREYDAG, *B.* **36**, 953).

5. ***3-Methylsäure-hexanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-pentan-a.β-dicarbonsäure, a-Oxy-a-propyl-bernsteinsäure, a-Propyl-äpfelsäure*** $C_7H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus a-Brom-a-propyl-bernsteinsäure und überschüssiger Soda, neben a-Propyl-acrylsäure (SSEMENOW, Ж. **31**, 285; *C.* **1899** I, 1205). — Fadenförmige Krystalle (aus Äther). F: 127—128°. — $CaC_7H_{10}O_5 + 2H_2O$.

6. ***3-Methylsäure-hexanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-pentan-a.β-dicarbonsäure, [a-Oxy-propyl]-bernsteinsäure, γ-Äthyl-itamalsäure*** $C_7H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Äthyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht beim 25—30-stündigen Erhitzen molekularer Mengen von Propionaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 110—120°. Man destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasser, befreit die rückständige Lösung durch Ausäthern von Verunreinigungen, säuert sie dann an und äthert die γ-Äthyl-paraconsäure aus. Sie wird durch Lösen in Chloroform von der in ihm unlöslichen Bernsteinsäure befreit und liefert beim Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser die Salze der Äthylitamalsäure (FITTIG, DELISLE, *A.* **255**, 59). — Die freie Säure zerfällt in Wasser und γ-Äthyl-paraconsäure (F., D.). Geschwindigkeit dieses Zerfalls: HJELT, *B.* **25**, 3174. — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Amorpher Niederschlag (F., D.). — $CaC_7H_{10}O_5 + 5H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem. Unlöslich in Alkohol (F., D.). — $BaC_7H_{10}O_5 + 3H_2O$. In kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heißem (F., D.).

7. ***3-Methylsäure-hexanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-pentan-a.β-dicarbonsäure, [β-Oxy-propyl]-bernsteinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus der Lactonsäure $\underset{O\text{————}CO}{CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2619), die man durch Verdunsten einer Lösung von Allylbernsteinsäure in Brom-

wasserstoffsäure über Kali und Schwefelsäure gewinnt, durch Kochen mit Barytwasser (HJELT, *B.* **16**, 335). — $BaC_7H_{10}O_5$. Amorph. Unlöslich in Alkohol.

8. ***3-Methylsäure-hexanol-(2)-säure-(6), δ-Oxy-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α-[α-Oxy-äthyl]-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die δ-Caprolacton-γ-carbonsäure $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ / O —CO——CH_2 (Syst. No. 2619), erhält man durch Reduktion von α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung; man neutralisiert das Reaktionsgemisch mit Salzsäure, äthert aus und erwärmt den bei Verdunstung der ätherischen Lösung verbleibenden Rückstand $^1/_2$ Stunde im trocknen Luftstrom auf 120—125°. Die Lactonsäure gibt bei der Aufspaltung die Salze der α-[α-Oxy-äthyl]-glutarsäure (FICHTER, *B.* **29**, 2369). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Flockiger Niederschlag. — $CaC_7H_{10}O_5$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_7H_{10}O_5$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

9. ***3-[Äthylol-(3¹)]-pentandisäure, β-[α-Oxy-äthyl]-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Valerolacton-β-essigsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ / $CH(CH_3) \cdot O$ (Syst. No. 2619), entsteht durch Reduktion von 5 g des Ketodilactons der β-Acetyl-glutarsäure $OC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ / O——$C(CH_3)$—O mit 600 g 3%igem Natriumamalgam in wäßr. Lösung unter Erwärmen und Einleiten von CO_2; man säuert die Lösung mit Salzsäure an und äthert die Lactonsäure aus (FITTIG, ROTH, *A.* **314**, 25; vgl. EMERY, *A.* **295**, 124), die beim Kochen mit Kalk- oder Barytwasser die Salze der β-[α-Oxy-äthyl]-glutarsäure gibt (F., R.). — Die β-[α-Oxy-äthyl]-glutarsäure ist nicht existenzfähig; aus den Salzen freigemacht, geht sie sofort in die Lactonsäure über (F., R.). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Krystalle (aus Wasser). In Wasser schwer löslich (F., R.). — $CaC_7H_{10}O_5$. Amorph. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Unlöslich in Alkohol (F., R.). — $BaC_7H_{10}O_5$. Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (F., R.).

10. ***2.2-Dimethyl-pentanol-(3)-disäure, β-Oxy-γ-methyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Diäthylester der 2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-disäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung (PERKIN, SMITH, *Soc.* **83**, 12). — Prismen (aus Wasser). F: 158—160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Ligroin. — Bei schneller Destillation oder aufeinander folgender Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid, Alkohol und Kaliumhydroxyd entsteht trans-α.α-Dimethyl-glutaconsäure.

Diäthylester der 4-Chlor-2.2-dimethyl-pentanol-(3)-disäure, α'-Chlor-β-oxy-α.α-dimethyl-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_5Cl$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des α.α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigsäure-methylesters (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 418). — Öl. Kp_{40}: 148° bis 150°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure β-Oxy-α.α-dimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2624).

11. ***2.3-Dimethyl-pentanol-(2)-disäure, γ-Oxy-β-methyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α.β-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Eintröpfeln von Salzsäure in ein auf 0° abgekühltes Gemisch aus β-Methyl-lävulinsäure-äthylester $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und Kaliumcyanid. Man läßt 24 Stunden stehen und fällt dann durch Wasser das Nitril, welches man mit Salzsäure unter Zusatz von Alkohol verseift (MONTEMARTINI, *G.* **26** II, 280). — Wird von Jodwasserstoff zu α.β-Dimethyl-glutarsäure reduziert.

12. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-pentan-β.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α-methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure, α-Methyl-β-äthyl-äpfelsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Äthylacetessigester in ätherischer Lösung mit Kaliumcyanid und Salzsäure, läßt längere Zeit stehen und verseift das entstandene Nitril mit Salzsäure (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 302). Der Diäthylester entsteht (neben Buttersäureäthylester) bei der Einw. von Brenztraubensäureester und α-Brom-buttersäureester auf Zink; der Ester wird mit Barythydrat verseift (SHDANOWITSCH, Ж. **39**, 1413; *C.* **1908** I, 1161). — Prismen (aus Essigester). F: 131,5—132° (M., T.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (M., T.). — Zerfällt

bei der Destillation in Kohlendioxyd und Methyläthylmaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) (M., T.). — Ammoniumsalz. Hygroskopische Prismen. F: 180—181° (SH.), 179° (M., T.). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Mikroskopische Nadeln (aus heißem Wasser) (M., T.). — $ZnC_7H_{10}O_5 + 4H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., T.).

13. ***2-Methylol-3-methylsäure-pentansäure-(1), α-Oxy-pentan-β.γ-dicarbonsäure, α-[Oxymethyl]-α'-äthyl-bernsteinsäure, α-Äthyl-itamalsäure, Oxysäure aus Pilopinsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die Pilopinsäure $\begin{matrix} C_2H_5\cdot CH — CH\cdot CO_2H \\ CO\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2619), entsteht bei der Oxydation von Dibromisopilocarpin (Syst. No. 4546) mit Kaliumpermanganat (JOWETT, *Soc.* **79**, 587); ferner bei der Oxydation von Pilopininsäure $C_8H_{11}O_4N$ (Syst. No. 4546) mit Kaliumpermanganat (J., *Soc.* **79**, 590); ferner aus Dibromisopilocarpininsäure (Syst. No. 4575) durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (J., *Soc.* **79**, 592); schließlich bei der Oxydation des Isopilocarpins (Syst. No. 4546) mit Kaliumpermanganat, neben anderen Produkten; die Lactonsäure wird aus dem im letzten Falle entstehenden Säuregemisch durch Esterifizierung, Herausfraktionierung des Esters und darauf folgende Verseifung isoliert (J., *Soc.* **77**, 856; **79**, 1335). Sie liefert beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Oxydicarbonsäure (J., *Soc.* **79**, 1337). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Gelatinöser Niederschlag (J., *Soc.* **79**, 1338). — $BaC_7H_{10}O_5 + H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: +6,1° in Wasser (c = 3,512) (J., *Soc.* **79**, 1337).

Diamid $C_7H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Pilopinsäureäthylester durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak (JOWETT, *Soc.* **79**, 1337). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

14. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(1)-säure-(5), δ-Oxy-γ-methyl-butan-α.β-dicarbonsäure, [β-Oxy-isopropyl]-bernsteinsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die β-Methyl-butyrolacton-α-essigsäure (Isoterebinsäure) $\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ O ——— CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619), entsteht aus Isoterebilensäure $C_7H_8O_4$ (Syst. No. 2619) durch Behandlung mit 4%igem Natriumamalgam in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur unter Einleiten von Kohlendioxyd; die wäßr. Lösung wird nach Verlauf einiger Tage mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Isoterebinsäure gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Oxydicarbonsäure (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 240). — Nicht in freiem Zustand bekannt; beim Zersetzen des Bariumsalzes mit Salzsäure entsteht sofort die Lactonsäure. — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $BaC_7H_{10}O_5$. Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

15. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(2)-säure-(5), γ-Oxy-γ-methyl-butan-α.β-dicarbonsäure, [α-Oxy-isopropyl]-bernsteinsäure, γ.γ-Dimethyl-itamalsäure, Diaterebinsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht durch Kochen der entsprechenden Lactonsäure — γ.γ-Dimethyl-paraconsäure, Terebinsäure (Syst. No. 2619) — mit Barytwasser (WILLIAMS, *B.* **6**, 1095). — In freiem Zustande nicht bekannt. Beim Ansäuern der Salze fällt Terebinsäure aus. Geschwindigkeit des Übergangs in Terebinsäure: HJELT, *B.* **25**, 3174. — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Krystallinisch (W.). — $BaC_7H_{10}O_5 + 3H_2O$. Krystallinisch (W.).

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Diaterebinsäure mit Äthyljodid und Äther (SVANBERG, EKMAN, *J.* **1855**, 650; MIELCK, *A.* **180**, 68). — Dicke Flüssigkeit. — Gibt mit Acetylchlorid eine Flüssigkeit (Acetat?), die durch Feuchtigkeit in Terebinsäure und Essigester gespalten wird (M.).

16. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(3)-säure-(5), β-Oxy-γ-methyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Oxy-α-isopropyl-bernsteinsäure, α-Isopropyl-äpfelsäure*** $C_7H_{12}O_5$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-α-isopropyl-bernsteinsäure und überschüssiger Soda, neben α-Isopropyl-acrylsäure und γ.γ-Dimethyl-itaconsäure (SSEMENOW, Ж. **31**, 286; *C.* **1899** I, 1205). — Rechtwinklige Krystalle (aus Äther). F: 165—166°.

17. ***2.4-Dimethyl-pentanol-(3)-disäuren, γ-Oxy-pentan-β.δ-dicarbonsäuren, β-Oxy-α.α'-dimethyl-glutarsäuren*** $C_7H_{12}O_5$ = $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Feste β-Oxy-α.α'-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt ein Gemisch von 100 g α-Brom-propionsäure-äthylester und 25 g Ameisensäureäthylester unter Kühlung auf trocknes Zink (oder Kupfer-Zink) tropfen, zersetzt das Reaktionsprodukt nach 3 Tagen mit verdünnter Schwefelsäure und verseift den entstandenen Diäthylester (Kp: 270—271°) durch 3-stündiges Erwärmen mit Barytwasser. Das z. T. krystallisierte Gemisch der beiden diastereoisomeren β-Oxy-α.α'-dimethylglutarsäuren wird mit wenig Äther behandelt, welcher die feste Form etwas schwerer als die flüssige aufnimmt (Reformatski, *B.* **28**, 3263; Ж. **30**, 453; *C.* **1898** II, 886). — Nadeln (aus Aceton). F: 136—137° (R., Ж. **30**, 456; *C.* **1898** II, 886). Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Ameisensäureester, schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Chloroform (R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}08\times10^{-4}$ (Schischkowski, Ж. **28**, 672; *Ph. Ch.* **22**, 179; R., *B.* **28**, 3264), $1{,}22\times10^{-4}$ (Michailenko, Ж. **30**, 456; *C.* **1898** II, 886). — Gibt bei Einw. von Jodwasserstoff ein Gemisch der α.α'-Dimethyl-glutarsäuren (R.). Gibt bei Behandlung mit Schwefelsäure α.γ-Dimethyl-glutaconsäure (R.). — $Na_2C_7H_{10}O_5$ (R., Ж. **30**, 457; *C.* **1898** II, 886). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$ (R.). — $CaC_7H_{10}O_5$ (R.). — $BaC_7H_{10}O_5 + 1^1/_2H_2O$ (R.).

Acetylderivat $C_9H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH{<}{CH(CH_3)\cdot CO \atop CH(CH_3)\cdot CO}{>}O$ (Syst. No. 2528) (erhalten durch Einw. von Acetylchlorid auf die feste β-Oxy-α.α'-dimethyl-glutarsäure) durch Behandlung mit kaltem Wasser (Reformatski, Ж. **30**, 458; *C.* **1898** II, 886). — F: 120—121° (R.). Unlöslich in Ligroin, löslich in Äther und Chloroform (R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 2×10^{-4} (Schischkowski, *Ph. Ch.* **22**, 179). — $BaC_9H_{12}O_6 + 3H_2O$ (R.).

b) ***Flüssige β-Oxy-α.α'-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Siehe feste β-Oxy-α.α-dimethyl-glutarsäure. — Flüssig. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure α.γ-Dimethyl-glutaconsäure (F: 147°) (Reformatski, Ж. **30**, 464; *C.* **1898** II, 886).

Acetylderivat $C_9H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung der flüssigen β-Oxy-α.α'-dimethyl-glutarsäure mit Acetylchlorid und Einw. von Wasser auf das Reaktionsprodukt (F: 132,5°) (Reformatski, Ж. **30**, 465; *C.* **1898** II, 886). — Krystalle. F: 82,5—83,5°. — $BaC_9H_{12}O_6 + 2H_2O$.

18. ***4-Methyl-2-methylsäure-pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-γ-methyl-butan-α.α-dicarbonsäure, Oxy-isobutyl-malonsäure, Isobutyl-tartronsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen von Chlor-isobutylmalonsäurediäthylester durch Kalilauge (Guthzeit, *A.* **209**, 237). — Sehr zerfließliche, krystallinische Masse. F: ca. 110—114°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt bei 180° in Kohlendioxyd und α-Oxy-isobutylessigsäure.

19. ***3.3-Dimethyl-pentanol-(2)-disäure, α-Oxy-β.β-dimethyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-β.β-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure, die β.β-Dimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619), erhält man aus dem Monoäthylester der α-Brom-β.β-dimethyl-glutarsäure durch Kochen mit verdünnter Sodalösung und Ansäuern des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (Perkin, Thorpe, *Soc.* **75**, 56); aus α.α-Dioxy-β.β-dimethyl-glutarsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam im Kohlendioxydstrom und Ansäuern (P., Th., *Soc.* **79**, 758); aus 5-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3) durch Oxydation mit $KMnO_4$ und nachträgliches Ansäuern (Crossley, le Sueur, *Soc.* **81**, 834). Das Silbersalz der Oxydicarbonsäure erhält man, wenn man die heiß mit Natronlauge neutralisierte Lösung der Lactonsäure mit Silbernitrat versetzt (Cr., le S.). — $Ag_2C_7H_{10}O_5$. Käsige Fällung.

20. ***Trimethylbutanoldisäure, β-Oxy-γ-methyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, Oxy-trimethyl-bernsteinsäure, Trimethyläpfelsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brom-trimethylbernsteinsäureanhydrid durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (Bone, Henstock, *Soc.* **83**, 1387). Aus der zugehörigen Lactonsäure (Syst. No. 2619), dargestellt aus unreiner Brom-trimethylbernsteinsäure durch Einw. von feuchtem Silberoxyd in wäßr.-alkoholischer Lösung, durch Behandlung mit kochender $^n/_{10}$-Natronlauge (Komppa, *B.* **35**, 535). Bei der Oxydation der Dimethylisopropenylessigsäure mit Kaliumpermanganat bei 40—50°, neben Methylisopropylketon und β-Oxy-α.α.β-trimethyl-butyrolacton (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 303). Bei der Oxydation von α-Campholensäure (Syst. No. 894) mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung (Tiemann, *B.* **28**, 2173). Bei der Oxydation von Pinonsäure (Syst. No. 1284) mit Kaliumpermanganatlösung (Tiemann, Semmler, *B.* **29**, 538; vgl. *B.* **28**, 1351). — *Darst.* 18 g Dimethylacetessigester und

40 g Äther werden mit 9,2 g pulverisiertem Kaliumcyanid versetzt und zu dieser Lösung unter Eiskühlung 11,4 ccm 37%iger Salzsäure allmählich hinzugegeben; nach 1-wöchigem Stehen wird die ätherische Lösung abgegossen und nochmals mit den gleichen Mengen Kaliumcyanid und Salzsäure behandelt. Dann wird die ätherische Lösung mit etwa der doppelten Menge starker Salzsäure versetzt und nach Verlauf der Nacht 1 Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt (AUWERS, V. CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1544; BERGROTH, KOMPPA, *B.* **29**, 1620; K., *C.* **1898** II, 1168).

Tafeln (aus Wasser). Prismen (aus Essigester) (BE., K.). Der Schmelzpunkt variiert mit der Schnelligkeit des Erhitzens (BE., K.). Es finden sich über den Schmelzpunkt die folgenden Angaben: F bei sehr langsamem Erhitzen: 153—154°, bei schnellerem Erhitzen: 159—160° (A., v. CA.); F: 155—156°, bei schnellerem Erhitzen 158—159°, nach 12-stündigem Verweilen im Exsiccator 151° (BE., K.); für ein aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiertes Präparat fand COURTOT den Schmelzpunkt 200—210° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, leicht in Essigester, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (A., v. CA.; BE., K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $8,462 \times 10^{-4}$ (PFAFF, *B.* **29**, 1545); bei 25°: $9,38 \times 10^{-4}$ (BO., H.). — Gibt bei Einw. von Acetylchlorid Acetoxy-trimethylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2528) (A., v. CA.; BE., K.). Der Diäthylester liefert mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung den Diäthylester der 1.2-Dimethyl-cyclopropandicarbonsäure-(1.2) (PAOLINI, *G.* **30** II, 500; vgl. K., *C.* **1898** II, 1168).

$Ag_2C_7H_{10}O_5$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (BE., K., *B.* **29**. 1621; K., *C.* **1898** II, 1168). — $CaC_7H_{10}O_5 + {}^1/_2H_2O$. Niederschlag (BE., K.; K.).

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit der äquivalenten Menge Äthyljodid auf 100° und fraktioniert im Vakuum (KOMPPA, *C.* **1898** II, 1168). — Öl. Kp_9: 122—123°. D_{18}^{18}: 1,066. — Einw. von Phosphorpentachlorid s. bei der Säure.

21. ***3-Methyl-2-methylol-2-methylsäure-butansäure-(1), α-Oxy-γ-methyl-butan-β.β-dicarbonsäure, [Oxymethyl]-isopropyl-malonsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot OH)(CO_2H)_2$.

[Methoxymethyl]-isopropyl-malonsäure $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus dem Natriumsalz des Isopropylmalonsäurediäthylesters und Chlordimethyläther in absolutem Äther; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1787). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 83—84°. Leicht löslich in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform, schwer in Petroläther. — Zersetzt sich bei 180° in α-[Methoxymethyl]-isovaleriansäure und Kohlendioxyd. — $BaC_8H_{12}O_5 + {}^1/_2H_2O$. Krystallkrusten (aus Wasser).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Siehe Methoxymethyl-isopropyl-malonsäure. — Öl. Kp_{20}: 130—132° (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1787).

22. ***2.2-Dimethyl-3-methylsäure-butanol-(3)-säure-(4), α-Oxy-β.β-dimethyl-propan-α.α-dicarbonsäure, Oxy-tert.-butyl-malonsäure, tert.-Butyl-tartronsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_3C \cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, α-Oxy-β.β-dimethyl-α-cyan-buttersäure-äthylester, Trimethylbrenztraubensäure-äthylester-cyanhydrin $C_9H_{15}O_3N = (CH_3)_3C \cdot C(OH)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Salzsäure (D: 1,18) auf ein Gemenge des Trimethylbrenztraubensäureesters mit Cyankalium bei 0° (CARLINFANTI, *G.* **29** I, 273). — Flüssig. Kp_{15}: 119—121°. D^0: 1,0462; D^{15}: 1,333. — Die Verseifung mittels 10%iger wäßr. Kalilauge regeneriert die Trimethylbrenztraubensäure.

6. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_5$.

1. ***Octanol-(2)-disäure, α-Oxy-hexan-α.ζ-dicarbonsäure, α-Oxy-korksäure, Suberomalsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-korksäure mit Kali- oder Natronlauge. Man säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus; die in den Äther übergegangene Säure wird an Ammoniak gebunden, die Lösung mit Zinksulfat gefällt und der Niederschlag mit mäßig konz. Schwefelsäure zerlegt (HELL, REMPEL, *B.* **18**. 817; vgl. GAL, GAY-LUSSAC, *A.* **155**, 252). — Krystallwarzen (aus Äther) (H., R.). F: 110—112° (H., R.). Verliert bei längerem Erhitzen auf 110—120° 1 Mol.-Gew. Wasser (H., R.). — Wird von Salpetersäure lebhaft oxydiert zu Oxalsäure und Adipinsäure (H., R.). — $CuC_8H_{12}O_5$. Dunkelgrüne, sehr feine Blättchen (H., R.). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Krystallinischer Niederschlag (H., R.). — $MgC_8H_{12}O_5 + H_2O$. Krystallpulver. In viel Wasser löslich (H., R.). — $ZnC_8H_{12}O_5 + 2^1/_2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser (H., R.).

α-Äthoxy-korksäure $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α-Oxy-korksäure beim Kochen von α-Brom-korksäure mit alkoholischer Kalilauge. Man trennt beide Säuren durch Überführung in die Zinksalze; das Salz der Äthoxy-korksäure ist bedeutend löslicher als jenes der α-Oxy-korksäure (HELL, REMPEL, *B.* **18**, 816). — Sirup, der bei —40° flüssig bleibt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zersetzt sich gegen 130°. — $Ag_2C_{10}H_{16}O_5$. Hornartige Masse. — $BaC_{10}H_{16}O_5$. Gummi, das beim Stehen über Schwefelsäure in ein feines Krystallpulver zerfällt. — $ZnC_{10}H_{16}O_5$. Gummiartig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $PbC_{10}H_{16}O_5$. Käsiger Niederschlag; wird beim Erwärmen pflasterartig und in der Kälte krystallinisch. In Wasser etwas, in Äther nicht löslich.

2. ***3-Methylsäure-heptanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-hexan-α.β-dicarbonsäure, γ-Propyl-itamalsäure*** $C_8H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Säure, die γ-Propyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht, wenn man 10 g Butyraldehyd mit 23 g trocknem bernsteinsaurem Natrium und 15 g Essigsäureanhydrid im Druckrohr 12 Stunden auf 100° und darauf 24 Stunden auf 120—125° erhitzt. Die Lactonsäure gibt beim Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser die Salze der γ-Propylitamalsäure (FITTIG, A. SCHMIDT, *A.* **255**, 68, 72). — Die freie Säure ist nicht beständig; beim Zersetzen des Calciumsalzes mit Salzsäure entsteht γ-Propyl-paraconsäure. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. — $CaC_8H_{12}O_5 + 5H_2O$. In heißem Wasser erheblich schwerer löslich als in kaltem. — $BaC_8H_{12}O_5 + 2H_2O$. Schuppen. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem.

3. ***3-Methylsäure-heptanol-(2)-säure-(7), ε-Oxy-hexan-α.δ-dicarbonsäure, α-[α-Oxy-äthyl]-adipinsäure*** $C_8H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von α-Acetyl-adipinsäure-diäthylester mit dem Doppelten der berechneten Menge 4%igen Natriumamalgams in wäßr.-alkoholischer, durch Zufügen von Salzsäure möglichst neutral erhaltener Lösung (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2048). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. — Bei der trocknen Destillation entsteht ein Gemisch von Hepten-(2)-säure-(7) und α-Äthyliden-adipinsäure. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Amorphes lichtempfindliches Pulver. — $CaC_8H_{12}O_5$. — $BaC_8H_{12}O_5$. Amorph. In Wasser sehr leicht löslich.

4. ***2-Methyl-3-methylsäure-hexanol-(5 oder 6)-säure-(1)*** $C_8H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Über zwei Bariumsalze $BaC_8H_{12}O_5$, die sich von zwei diastereoisomeren Säuren dieser Konstitution ableiten, vgl. Syst. No. 2619 bei Lactonsäuren $C_8H_{12}O_4$ aus α-Methyl-α'-allylbernsteinsäuren.

5. ***2-Methyl-3-methylsäure-hexanol-(3)-säure-(6), γ-Oxy-δ-methyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α-isopropyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Isopropyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619), wird auf folgende Weise erhalten: Man läßt zu je 2 g gepulvertem und angefeuchtetem Kaliumcyanid unter Kühlung 2 g δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ tropfen, läßt das Gemisch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und tropft nach etwa 24 Stunden unter Eiskühlung 3 g konz. Salzsäure hinzu. Nach einiger Zeit äthert man aus und erwärmt den Ätherrückstand 5—10 Stunden mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Man äthert nur einige Male aus — die späteren Auszüge nehmen das Amid der Lactonsäure auf — führt die durch Verdampfen des Äthers erhaltene rohe Lactonsäure durch Kochen mit Barytwasser in das Bariumsalz der α-Oxy-α-isopropyl-glutarsäure über und trennt dieses von dem Bariumsalz der unveränderten δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure durch verdünnten Alkohol, in dem nur das letzte Salz löslich ist. Aus dem gereinigten Bariumsalz wird durch Salzsäure die Lactonsäure regeneriert, die nun krystallisiert erhalten werden kann. Aus der reinen Lactonsäure erhält man durch Kochen mit Kalk- oder Barytwasser die Salze der Oxysäure (FITTIG, WOLFF, *A.* **288**, 189). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Niederschlag. In Wasser schwer löslich. — $CaC_8H_{12}O_5 + 3H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich. — $BaC_8H_{12}O_5$ (bei 100°). Amorph. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heißem.

6. ***2-Methyl-4-methylsäure-hexanol-(2)-säure-(6), δ-Oxy-δ-methyl-pentan-α.β-dicarbonsäure, [β-Oxy-isobutyl]-bernsteinsäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ.γ-Dimethyl-butyrolacton-α-essigsäure (Isopropylisoparaconsäure, Syst. No. 2619), entsteht: durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Bernsteinsäurediäthylester mittels Natriums (in Äther), Aufnehmen der Reaktionsmasse in Wasser und Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure (FITTIG, THRON, *A.* **304**, 288); aus Isopropylitaconsäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 125—135° (F., BURWELL, *A.* **304**, 273) oder langes Erwärmen mit

verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume konz. Schwefelsäure und Wasser) im Wasserbade (F., T., *A.* **304**, 287); aus γ-Isopropyl-paraconsäure durch Erhitzen mit viel rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 135—140° (F., T., *A.* **304**, 281); aus Isobutylbernsteinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und Ansäuern der filtrierten Lösung (F., B., *A.* **304**, 280; F., T., *A.* **304**, 285).

Aus der Lactonsäure erhält man durch Kochen mit Kalk- oder Barytwasser die Salze der Oxysäure (F., B., *A.* **304**, 277). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (F., B.). — $CaC_8H_{12}O_5$. Blättchen (aus heißem verdünnten Alkohol). In heißem verdünnten Alkohol schwerer löslich als in kaltem (F., B.). — $BaC_8H_{12}O_5$. Weißes amorphes Pulver (F., B.).

7. ***2-Methyl-4-methylsäure-hexanol-(3)-säure-(6), γ-Oxy-δ-methyl-pentan-α.β-dicarbonsäure, γ-Isopropyl-itamalsäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Isopropyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), wird erhalten durch ca. 40-stündiges Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Isobutyraldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 110—120°, Aufnehmen des Reaktionsproduktes in Wasser und Ansäuern der (zur Entfernung von Aldehyd und Essigsäure) gekochten und von Harz durch Filtration befreiten Lösung mit Salzsäure. Zur Trennung von Bernsteinsäure behandelt man die rohe Lactonsäure mit Chloroform, welches Bernsteinsäure ungelöst läßt (FITTIG, ZANNER, *A.* **255**, 87). Zur Reinigung schüttelt man 40 g Lactonsäure mit 1 Liter Wasser, filtriert und dampft ein (FI., FEURER, *A.* **283**, 129).

Die Lactonsäure gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Isopropyl-itamalsäure (FI., Z.). — Die freie Säure geht in γ-Isopropyl-paraconsäure über (FI., Z.). Geschwindigkeit dieses Übergangs: HJELT, *B.* **25**, 3174. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Krystallinischer Niederschlag (FI., Z.). — $BaC_8H_{12}O_5 + 2H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (FI., Z.).

8. ***3.3-Dimethylsäure-hexanol-(6), ζ-Oxy-hexan-γ.γ-dicarbonsäure, Äthyl-[γ-oxy-propyl]-malonsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Äthyl-[γ-methoxy-propyl]-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 18 g Äthylmalonsäuredimethylester und 10,8 g Methyl-γ-chlorpropyl-äther bei Gegenwart von Natriummethylat, hergestellt aus 2,3 g Natrium und 30 g Methylalkohol (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 992). — Flüssig. Kp_{43}: 180°. — Gibt bei der Verseifung δ-Methoxy-α-äthyl-n-valeriansäure.

9. ***3-Methylol-4-methylsäure-hexansäure-(1), β-[Oxymethyl]-pentan-α.γ-dicarbonsäure, β-[Oxymethyl]-α-äthyl-glutarsäure, Homopilomalsäure*** $C_8H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Bezeichnung vgl.: PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 198; JOWETT, *Soc.* **83**, 442. — *B.* Durch Oxydation von Pilocarpin (Syst. No. 4546) mit Kaliumpermanganat (P., KOHLHAMMER, *B.* **33**, 2360; **34**, 730) oder Wasserstoffsuperoxyd (P., K., *B.* **33**, 2362). Bei der Oxydation von Isopilocarpin (Syst. No. 4546) mit Kaliumpermanganat. Man isoliert die Säure in Form des Äthylesters der entsprechenden Lactonsäure (Homopilopinsäureäthylester), erhält aus ihm mit Ammoniak Homopilomalsäurediamid, aus diesem durch Erhitzen mit 20°/$_0$iger Salzsäure auf 100° Homopilopinsäure (Syst. No. 2619), aus dieser mit Barytwasser das Bariumsalz der Homopilomalsäure (J., *Soc.* **79**, 1338). — Nur in Salzen beständig. — Kaliumsalz. Schwer löslich in absolutem Alkohol (P., K.). — $BaC_8H_{12}O_5 + H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver (J., *Soc.* **79**, 1339). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Weißer Niederschlag. Sehr empfindlich gegen Licht und Wärme (P., K.).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Homopilomalsäure durch Erhitzen mit Äthylbromid und absolutem Alkohol auf 100° (P., K., *B.* **33**, 2361). — Flüssig. Kp_{755}: 293°; Kp_{26}: 181—183°.

Diisoamylester $C_{18}H_{34}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_5H_{11})\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Bariumsalz der Homopilomalsäure durch Kochen mit Amylbromid und Gärungsamylalkohol (P., K., *B.* **34**, 732). — Flüssig. Kp_{25}: 192°. Leicht zersetzlich.

Diamid $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Homopilopinsäureäthylester durch Behandlung mit Ammoniak (JOWETT, *Soc.* **79**, 1338). Aus Homopilomalsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak (PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 198). — Prismen (aus Wasser). F: 208° (korr.) (J., *Soc.* **79**, 1338); F: 206° (P., SCH.). Ziemlich löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Äther (J., *Soc.* **79**, 1338; P., SCH.). $[\alpha]_D^{18}$: +20,8° in 2,708°/$_0$iger wäßrig-alkoholischer Lösung (P., SCH.); $[\alpha]_D$: 21,4° (c = 0,934) (J., *Soc.* **83**, 451).

10. ***3.4-Dimethylsäure-hexanol-(x), x-Oxy-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, x-Oxy-α.α'-diäthyl-bernsteinsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO\cdot C_6H_{11}(CO_2H)_2$. *B.* Der Destillationsrückstand des Gemisches der beiden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure-diäthylester, das durch

Erhitzen von α-Brom-buttersäure-äthylester mit Silber entsteht, wird mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure (D: 1,65) im Druckrohr auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Alkalien behandelt (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* **13**, 477). — Gelbe honigartige Masse. In Wasser leicht löslich. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° niedrigschmelzende α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Amorpher Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser.

11. ***3-Methoäthyl-pentanol-(2)-disäure, 2-Methyl-3-äthylsäure-pentanol-(4)-säure-(5), α-Oxy-β-isopropyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-β-isopropyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben α-Oxy-β-isopropyl-adipinsäure durch Oxydation von Phellandren (aus Eucalyptusöl) mit Kaliumpermanganat in der Kälte (SEMMLER, *B.* **36**, 1750).

12. ***3-Methoäthylol-(3¹)-pentandisäure, β-[α-Oxy-isopropyl]-glutarsäure, Diaterpenylsäure, Diaterpensäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. Über die Konstitution der zugehörigen Lactonsäure (Terpenylsäure) s. MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 928). — *B.* Das Bariumsalz entsteht aus Terpenylsäure (Syst. No. 2619) durch Kochen mit Barytwasser (FITTIG, KRAFT, *A.* **208**, 77). — In freiem Zustand unbekannt; das Bariumsalz gibt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Terpenylsäure (F., K.). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. In Wasser sehr wenig löslich (F., K.). — $BaC_8H_{12}O_5 + 2H_2O$. Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser (F., K.). Verliert über konz. Schwefelsäure $1H_2O$ (AMTHOR, MÜLLER, *J. pr.* [2] **42**, 387).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem diaterpenylsauren Silber durch Erhitzen mit Äthyljodid (KRAFT, *B.* **10**, 1660). — Fest.

β-Chlor-β-[α-oxy-isopropyl]-glutarsäure-monoäthylester $C_{10}H_{17}O_5Cl = (CH_3)_2C(OH)\cdot CCl(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen (auf dem Wasserbade) einer mit 8,5 g Acetonchloroform und 44,5 g Acetessigester versetzten Lösung von 4 g Natrium in absolutem Alkohol, neben $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$; man destilliert den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und äthert aus (WILLGERODT, S. SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 521). — Öl. Kp: 175—178°. Schwer löslich in Wasser.

13. ***3-Äthyl-3-methylsäure-pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-äthyl-butan-α.β-dicarbonsäure, β.β-Diäthyl-äpfelsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *Darst.* Man tropft in schwach erwärmten γ-Acetoxy-α.α-diäthyl-acetessigester die äquimolekulare Menge Brom ein und kocht das Produkt mehrere Stunden mit Barytwasser; das ausgeschiedene, schwer lösliche Bariumsalz wird mit Salzsäure zerlegt (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2955). — Krystalle (aus Essigester). F: 117°. — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Sehr wenig löslich.

14. ***2.2.3-Trimethyl-pentanol-(3)-disäure, β-Oxy-β.γ-dimethyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, β-Oxy-α.α.β-trimethyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von Acetessigester mit α-Brom-isobuttersäureester (8—10% Ausbeute) (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1192) oder auf ein Gemisch von Dimethylacetessigester mit Bromessigsäureäthylester (P., T., *Soc.* **71**, 1178), und zwar zweckmäßig in Benzollösung (50% Ausbeute) (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1025); man verseift den Ester durch Digestion mit verdünnter Salzsäure, wobei sich α.α.β-Trimethyl-glutaconsäure als Nebenprodukt bildet (P., T., *Soc.* **71**, 1180). — Prismen. F: 128° (P., T.). Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther (P., T.).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssigkeit. Kp_{30}: 160—170° (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1179). — Wird durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und Isobuttersäure gespalten, durch Salzsäure zu Oxytrimethylglutarsäure und Trimethylglutaconsäure verseift (P., T.). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid unter normalem Druck Essigsäure und Trimethylglutaconsäurediäthylester (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1025).

15. ***2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-disäuren, γ-Oxy-β-methyl-pentan-β.δ-dicarbonsäuren, β-Oxy-α.α.α'-trimethyl-glutarsäuren*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende β-Oxy-α.α.α'-trimethyl-glutarsäure, „trans-β-Oxy-α.α.α'-trimethyl-glutarsäure" $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von β-Keto-α.α.α'-trimethyl-glutarsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Natriumamalgam, neben der entsprechenden cis-Säure (PERKIN, A. SMITH, *Soc.* **83**, 775). — Krystallinische Krusten (aus warmem Äther). F: 154—156° (P., S., *Soc.* **83**, 776). Schwer löslich in Äther, Chloroform, sehr leicht in Wasser, Alkohol

(P., S., *Soc.* **83**, 776). — Destilliert bei raschem Erhitzen unter vermindertem Druck (50 mm) mit nur geringer Zersetzung (P., S., *Soc.* **83**, 776). Liefert beim Erhitzen unter normalem Druck cis-*a.a.γ*-Trimethyl-glutaconsäureanhydrid und 2.2-Dimethyl-penten-(3)-säure-(1) (P., S., *Soc.* **85**, 156). Die Lösung in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte nicht (P., S., *Soc.* **83**, 776). Wird durch Digerieren mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, sowie durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Diäthylanilin in trans-*a.a.γ*-Trimethyl-glutaconsäure verwandelt (P., S., *Soc.* **83**, 777).

b) Niedrigschmelzende *β*-Oxy-*a.a.a'*-trimethyl-glutarsäure, „cis-*β*-Oxy-*a.a.a'*-trimethyl-glutarsäure" $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von *β*-Keto-*a.a.a'*-trimethyl-glutarsäure-diäthylester mit Natriumamalgam, neben der entsprechenden trans-Säure (PERKIN, A. SMITH, *Soc.* **83**, 775). — Krystallinisches Pulver (aus Toluol). F: 115° (P., S., *Soc.* **83**, 776). Leicht löslich in Äther, Wasser, Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform (P., S., *Soc.* **83**, 776). — Liefert bei der Destillation cis-*a.a.γ*-Trimethyl-glutaconsäureanhydrid und 2.2-Dimethyl-penten-(3)-säure-(1) (P., S., *Soc.* **85**, 157). Die Lösung in Soda ist gegen Permanganat beständig (P., S., *Soc.* **83**, 777). Wird durch Digerieren mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in trans-*a.a.γ*-Trimethyl-glutaconsäure verwandelt (P., S., *Soc.* **83**, 778), desgleichen durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Diäthylanilin (P., S., *Soc.* **83**, 778).

16. ***2.2.4-Trimethyl-pentanol-(4)-disäure, β-Oxy-δ-methyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, a'-Oxy-a.a.a'-trimethyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

Dinitril $C_8H_{12}ON_2 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Man erhitzt eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid 1/4 Stunde auf dem Wasserbad, versetzt nach dem Erkalten bis nahe zur Neutralisation mit Eisessig oder verdünnter Salzsäure und fügt nach etwa 1 Stunde überschüssige Säure hinzu (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1223). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 165—166°. Schwer löslich in Petroläther, ziemlich löslich in Wasser, löslich in Chloroform. Löslich in Natronlauge. — Wird durch Erwärmen mit Salzsäure in Mesitylsäure (Syst. No. 3366) verwandelt.

17. ***2.3.3-Trimethyl-pentanol-(4)-disäure, a-Oxy-β.β-dimethyl-butan-a.γ-dicarbonsäure, a'-Oxy-a.β.β-trimethyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure, die *a.β.β*-Trimethyl-butyrolacton-*γ*-carbonsäure (Syst. No. 2619), entsteht: aus der BALBIANOschen Säure $C_8H_{12}O_5 =$ $HO_2C \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen CH und $C(CH_3)$) (Syst. No. 2593) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und etwas rotem Phosphor, neben *a.β.β*-Trimethyl-glutarsäure und zwei Lactoncarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ (Syst. No. 2619) (BALBIANO, *B.* **27**, 2136; *G.* **32** I, 489); aus *a'*-Brom-*a.β.β*-trimethyl-glutarsäureanhydrid mit absolutem Alkohol (B., *R. A. L.* [5] **8** I, 426).

Die Oxysäure erhält man aus der Lactonsäure beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge (B., *B.* **28**, 1508; *G.* **29** II, 531). — Bei der Abscheidung aus den Salzen geht die Säure in die Lactonsäure über (B., *G.* **29** II, 532). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Krystallinischer Niederschlag (B., *B.* **28**, 1508; *G.* **29** II, 531). — $BaC_8H_{12}O_5 + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in warmem Wasser (B., *G.* **29** II, 531).

18. ***2-Methylol-2.3.3-trimethyl-butan-disäure, a-Oxy-β.γ-dimethyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, a.a.β-Trimethyl-itamalsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die Trimethyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht durch 2-tägiges Erhitzen von 13,2 g trimethylbernsteinsaurem Natrium mit 3,5 g Polyoxymethylen und 9,9 g Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 120—140° (NOYES, PATTERSON, *Am.* **28**, 229; N., *Am.* **33**, 358).

Salze der Oxysäure erhält man aus der Lactonsäure durch Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge oder mit Barytwasser (NOYES, PATTERSON, *Am.* **28**, 230). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. Schwer löslich (N., P., *Am.* **28**, 230). — $BaC_8H_{12}O_5$. 100 Tle. Wasser lösen ca. 0,55 Tle. Salz (N., *Am.* **33**, 360).

Dimethylester $C_{10}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf trimethylitamalsaures Silber (NOYES, DOUGHTY, *Am. Soc.* **27**, 1429). — Gelbes Öl. Kp_{760}: 261—265°; Kp_{12-14}: 122—127°.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf trimethylitamalsaures Silber in trocknem Äther (NOYES, PATTERSON, *Am.* **28**, 231). — Zähes Öl. — Gibt bei Einw. von Phosphortribromid Trimethylparaconsäureäthylester und Äthylbromid.

7. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_5$.

1. ***Nonanol-(5)-disäure, δ-Oxy-heptan-α.η-dicarbonsäure, δ-Oxy-azelainsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der δ-Keto-azelainsäure mit Natriumamalgam (v. PECHMANN, SIDGWICK, *B.* **37**, 3820). — Blättchen (aus Chloroform oder Benzol). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in heißem Chloroform, schwer in Äther und heißem Benzol. — Gibt bei der Reduktion mittels rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 180° Azelainsäure. — $BaC_9H_{14}O_5 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

2. ***Nonanol-(x)-disäure, x-Oxy-heptan-α.η-dicarbonsäure, x-Oxy-azelainsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO\cdot C_7H_{13}(CO_2H)_2$. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Azelainsäure und Brom mit $^1/_{10}$% rotem Phosphor im Druckrohr auf dem Wasserbade erhält man ein Gemisch von vorwiegend Bromazelainsäure und Dibromazelainsäure nebst unveränderter Azelainsäure. Man kocht es längere Zeit mit überschüssiger Natronlauge, dampft ein, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt oft mit Äther aus. Die in den Äther übergegangenen Säuren werden mehrmals mit Ammoniak abgedampft, wobei sich freie Azelainsäure abscheidet. Darauf reinigt man die Oxyazelainsäure mittels ihres Zinksalzes (BUJARD, HELL, *B.* **22**, 68). — Krystallgruppen (aus Wasser oder Äther). F: 91°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Äther. Beim Erhitzen über 100° oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht ein amorphes Anhydrid $C_{18}H_{30}O_9$. — $CuC_9H_{14}O_5 + 1^1/_2H_2O$ ($= Cu\bar{A} + 1^1/_2H_2O$). Blaugrüne Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,651 Tle. Salz. — $Ag_2\bar{A}$. Pulver. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,360 Tle. Salz. — $Mg\bar{A} + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 4,014 Tle. Salz. — $Ca\bar{A} + H_2O$. Blättrige Krystallmasse. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 2,56 Tle. Salz. — $Sr\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 4,66 Tle. Salz. — $Ba\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Körniges Pulver. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 6,499 Tle. Salz. — $Zn\bar{A} + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,623 Tle. Salz. — $Cd\bar{A} + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Pb\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Unlösliches Pulver.

3. ***3-Äthylsäure-heptanol-(4)-säure-(1). β-[α-Oxy-butyl]-glutarsäure*** $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure

$$\begin{array}{l} C_3H_7\cdot CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2 \\ \quad O \text{---------------------} CO \end{array}$$

(Syst. No. 2619) entsteht durch Reduktion des Ketodilactons der β-Butyryl-glutarsäure

$$\begin{array}{l} OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO \\ O\text{-------}C(C_3H_7)\cdot O \end{array}$$

(Syst. No. 2760) mit Natriumamalgam und wird durch ihr Calciumsalz von β-Butyryl-glutarsäure getrennt (FITTIG, GUTHRIE, *A.* **314**, 47).

Die Lactonsäure gibt beim Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser die Salze der β-[α-Oxy-butyl]-glutarsäure (F., G.). — Beim Zerlegen der Salze durch Säuren wird die Lactonsäure zurückerhalten. — $Ag_2C_9H_{14}O_5$. — $CaC_9H_{14}O_5$. Unlöslich in Alkohol. — $BaC_9H_{14}O_5$. Unlöslich in Alkohol.

4. ***2-Methyl-5-methylsäure-heptanol-(4)-säure-(7), γ-Oxy-ε-methyl-hexan-α.β-dicarbonsäure, γ-Isobutyl-itamalsäure*** $C_9H_{16}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die γ-Isobutyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht durch 18—20-stündiges Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Isovaleraldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 110°; man versetzt mit Wasser, äthert aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Sodalösung aus und säuert die alkalische Lösung mit Salzsäure an (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* **255**, 97). Die Lactonsäure entsteht ferner aus γ-Isobutyl-itaconsäure durch Erwärmen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Druckrohr im Wasserbade oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 160° (F., SCHIRMACHER, *A.* **304**, 304).

Die Lactonsäure gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Isobutyl-itamalsäure, beim Neutralisieren mit Calciumcarbonat ihr Calciumsalz (F., SCHN.). — Geschwindigkeit des Übergangs von γ-Isobutyl-itamalsäure in γ-Isobutyl-paraconsäure: HJELT, *B.* **25**, 3174. — $Ag_2C_9H_{14}O_5$. Niederschlag (F., SCHN.). — $CaC_9H_{14}O_5$. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (F., SCHN.). — $BaC_9H_{14}O_5$. Flocken. Unlöslich in Alkohol (F., SCHN.).

5. ***3.5-Dimethylsäure-heptanol-(4), δ-Oxy-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure*** $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a) ***β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure von Reformatski*** $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Der Diäthylester entsteht, wenn man 100 g α-Brom-buttersäure-äthylester und 20 g Ameisensäureäthylester auf frisch geglühtes Zink

einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man verseift den Diäthylester mit Alkalien (REFORMATSKI, Ж. 34, 359; C. 1902 II, 107). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $BaC_9H_{14}O_5 + 2H_2O$. Verliert das Wasser bei 150°.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe die Säure. — Stark riechende Flüssigkeit. Kp: 283—284°; D_4^{20}: 1,01682; Brechungskoeffizient bei 20°: 1,4405 (REFORMATSKI, Ж. 34, 359; C. 1902 II, 107).

b) ***β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure von Blaise, Luttringer*** $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Der Diäthylester entsteht (neben anderen Produkten) durch Kondensation von α-Brom-buttersäure-äthylester mit Polyoxymethylen in Gegenwart von Zink in Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 643); ferner durch Kondensation von 80 g α-Brom-buttersäure-äthylester mit 15,2 g Ameisensäureäthylester in Gegenwart von 30 g Zink und 80 g Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (B., L.). Man verseift den Diäthylester mit verdünnt-alkoholischer Natronlauge (B., L.). Zur Reinigung führt man die flüssige Rohsäure durch Behandlung mit Acetylchlorid in β-Acetoxy-α.α'-diäthyl-glutarsäureanhydrid über, dieses durch Kochen mit Wasser in β-Acetoxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure und verseift letztere durch Behandlung mit 3 Mol.-Gew. konz. Natronlauge (B., L.). — Krystalle (aus Benzol). F: 87°.

β-Acetoxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure mit der 4-fachen Menge Acetylchlorid und Kochen des entstandenen β-Acetoxy-α.α'-diäthyl-glutarsäureanhydrids mit Wasser (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 645). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 144° (Zers.).

β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure. — Flüssig. Kp_{10}: 149° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 644).

6. ***3-Methoäthyl-hexanol-(2)-disäure, α-Oxy-β-isopropyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, α-Oxy-β-isopropyl-adipinsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. (Aktive Form.) *B.* Neben α-Oxy-β-isopropyl-glutarsäure durch Oxydation von Phellandren (aus Eucalyptusöl) mit Kaliumpermanganat in der Kälte (SEMMLER, *B.* 36, 1751). — Öl. — Wird von Bleisuperoxyd zu aktiver α-Isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 697—698) oxydiert. Sehr beständig gegen Permanganat.

7. ***2.2.5-Trimethyl-hexanol-(5)-disäure, β-Oxy-ε-methyl-hexan-β.ε-dicarbonsäure, α'-Oxy-α.α.α'-trimethyl-adipinsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α'.β'-Pulenenon $CH_3\cdot C{<}^{CH\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ (Syst. No. 616) mit Kaliumpermanganat (AUWERS, HESSENLAND, *B.* 41, 1813). — Krystalle (aus Wasser). F: 145—148°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in α.α.α'-Trimethyladipinsäure verwandelt. — $Ag_2C_9H_{14}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

8. ***2.2.4.4-Tetramethyl-pentanol-(3)-disäure, γ-Oxy-β.δ-dimethyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, β-Oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäure*** $C_9H_{16}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht (neben anderen Produkten) durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Ameisensäureäthylester und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (MICHAILENKO, Ж. 30, 466; C. 1898 II, 885; BLAISE, *C. r.* 126, 1809), ferner durch Kondensation von α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit Polyoxymethylen in Gegenwart von Zink und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] 31, 111, 117). Man verseift den Diäthylester mit Kalilauge. — Krystalle (aus Benzol + Essigester). F: 169—170° (B.), 162—163° (Zers.) (MI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,33\times 10^{-4}$ (MI.). — Gibt bei Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure neben α.α.α'.α'-Tetramethyl-glutarsäure zwei isomere Lactonsäuren $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 2619), welche mit Alkalien eine von der β-Oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäure verschiedene Säure erzeugen (MI., JAWORSKI, Ж. 32, 328; C. 1900 II, 529). — $K_2C_9H_{14}O_5$ (bei 150—160°) (MI.). — $Ag_2C_9H_{14}O_5$ (MI.). — $CaC_9H_{14}O_5 + H_2O$ (bei 115—120°) (MI.). — $BaC_9H_{14}O_5 + H_2O$ (bei 115—120°) (MI.). — $PbC_9H_{14}O_5 + 2H_2O$. Prismen (MI.).

β-Acetoxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäure $C_{11}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetoxy-tetramethylglutarsäure-anhydrid, das durch Einw. von Acetylchlorid auf β-Oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäure entsteht, durch Erwärmen

mit Wasser (MICHAILENKO, Ж. 30, 471, 473; BLAISE, MARCILLY, Bl. [3] 31, 118). — Nadeln (aus Wasser). F: 171° (B., MA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,166 \times 10^{-5}$ (MI.). — $K_2C_{11}H_{16}O_6$. Prismen. Wasserfrei bei 120—130° (MI.). — $BaC_{11}H_{16}O_6$ (MI.).

8. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_5$.

1. ***Decanol-(2)-disäure, α-Oxy-octan-α.ϑ-dicarbonsäure, α-Oxy-sebacinsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von roher α-Brom-sebacinsäure, welche als öliges Nebenprodukt bei der Darstellung der WEGERschen α.α'-Dibrom-sebacinsäure entsteht, mit Natronlauge (WEGER, *B.* 27, 1216). — Flüssig. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in wasserhaltigem Äther und in absolutem Alkohol. Wird von Salpetersäure zu Korksäure und Oxalsäure oxydiert.

2. ***2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-ζ-methyl-heptan-β.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α-methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure, α-Methyl-β-isoamyl-äpfelsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Sättigen der Lösung von 100 g rohem β-Oxy-α-isoamyl-β-cyan-buttersäure-äthylester (s. u.) in 150 g absolutem Alkohol mit HCl entsteht das Imid der α-Methyl-β-isoamyl-äpfelsäure (Syst. No. 3240); aus diesem entsteht durch Kochen mit Sodalösung das Amid der Säure (s. u.). Dieses wird durch 24-stündiges Kochen mit starker Sodalösung zu der Säure verseift (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* 75, 913). — Krystalle. F: 66°. — Gibt bei der trocknen Destillation Methylisoamylmaleinsäureanhydrid. — $Ag_2C_{10}H_{16}O_5$.

Monoamid $C_{10}H_{19}O_4N = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CO \cdot N_2H$. *B.* Aus dem Imid der β-Methyl-α-isoamyl-äpfelsäure (vgl. den Artikel α-Methyl-β-isoamyl-äpfelsäure) beim Kochen mit Sodalösung (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* 75, 914). — Platten (aus Wasser). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Äther und Benzol.

Äthylester-nitril, β-Oxy-α-isoamyl-β-cyan-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{21}O_3N = NC \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *Darst.* 50 g Isoamylacetessigester werden in 50 g Äther gelöst, 25 g feingepulvertes Cyankalium zugesetzt und allmählich bei —10° etwa 40 ccm konz. Salzsäure zugetropft. Man läßt 24 Stunden lang stehen (A., P., R., *Soc.* 75, 912). — Dickes gelbes Öl. — Liefert bei der Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure Isoamylaceton, α-Methyl-β-isoamyl-äpfelsäureimid und Methylisoamylmaleinsäurediäthylester.

3. ***2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-ζ-methyl-heptan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-γ-isobutyl-itamalsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die α-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht neben wenig β-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure bei 30-stündigem Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Isovaleraldehyd, trocknem brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 110—120°. Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und destilliert flüchtige Bestandteile mit Wasserdampf ab. Man filtriert die rückständige Flüssigkeit und entzieht ihr erst direkt, dann nach Zusatz von Salzsäure die gebildeten Lactonsäuren durch Ausäthern. Durch Behandlung des Ätherrückstandes mit kaltem Chloroform entfernt man die beigemengte, in dem Lösungsmittel unlösliche Brenzweinsäure. Dann verdunstet man das Chloroform vollständig, löst den Rückstand in sehr wenig Äther und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelkohlenstoff die α-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure aus. Aus dem Filtrat davon dampft man Äther und Schwefelkohlenstoff ab; man neutralisiert das verbleibende ölige Säurengemenge genau mit Ammoniak, verdünnt mit Wasser, filtriert und fällt die Lösung mit überschüssigem Zinksulfat. Man filtriert von dem entstandenen schmierigen Niederschlag ab, fällt das klare Filtrat mit Salzsäure, äthert aus, verdunstet den Äther und bringt den verbleibenden öligen Rückstand in einen Vakuumexsiccator, wodurch er zum Erstarren gebracht wird. Die so erhaltene feste Masse löst man in Benzol und versetzt tropfenweise mit Schwefelkohlenstoff; hierdurch wird fast reine α-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure gefällt. Aus dem Filtrat destilliert man Benzol und Schwefelkohlenstoff ab; den festen Rückstand krystallisiert man nun aus Wasser fraktioniert um; hierbei krystallisiert die β-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure in den ersten Fraktionen aus (FITTIG, FEIST, *A.* 255, 108).

Aus der α-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure erhält man durch Kochen mit Kalkwasser das Calciumsalz der α-Methyl-γ-isobutyl-itamalsäure (FI., FEI., *A.* 255, 114).

$Ag_2C_{10}H_{16}O_5$. Niederschlag. Zersetzlich. — $CaC_{10}H_{16}O_5 + 2H_2O$. Pulver. Fast unlöslich in warmem Wasser. — $BaC_{10}H_{16}O_5 + 2H_2O$. Pulver. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem.

4. ***2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptanol-(3)-säure-(7), ε-Oxy-ζ-methyl-heptan-β.ε-dicarbonsäure, α'-Oxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure***

$C_{10}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Carvenon mit Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2893). — Monokline (DEECKE, *B.* **31**, 2894) Krystalle. F: 136—137° (T., S.). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Lactonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ (Syst. No. 2619) über (T., S.). Gibt bei der Oxydation 2.6-Dimethyl-heptanon-(5)-säure-(1) (T., S.). — $Ag_2C_{10}H_{16}O_5$. Sehr wenig löslich in Wasser (T., S.).

5 ***2.6-Dimethyl-4-methylsäure-heptanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-ζ-methyl-heptan-β.δ-dicarbonsäure, α-Oxy-α-methyl-α'-isobutyl-glutarsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester der zugehörigen Lactonsäure, der α-Isobutyl-γ-valerolacton-γ-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 2619), entsteht durch Behandlung von γ-Oxy-α-isobutyl-γ-cyan-n-valeriansäure (s. u.) mit alkoholischer Salzsäure; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz der Säure mit Salzsäure (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 55). — Krystalle. F: 134° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, in heißem Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Schmelzen mit Kali Isobutylbernsteinsäure. Liefert beim Kochen mit etwas Acetylchlorid α-Isobutyl-γ-valerolacton-γ-carbonsäure. — $Ag_2C_{10}H_{16}O_5$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich.

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stündiges Erwärmen des Silbersalzes der Säure mit der gleichen Menge Äthyljodid in Äther (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* **73**, 55). — Öl. — Geht bei der Destillation in den Äthylester der α-Isobutyl-γ-valerolacton-γ-carbonsäure über.

Mononitril, γ-Oxy-α-isobutyl-γ-cyan-n-valeriansäure $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus α-Isobutyl-γ-keto-n-valeriansäure (α-Isobutyl-lävulinsäure), Cyankalium und Salzsäure (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 53). — Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser (aus verdünntem Methylalkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Spaltet bei längerem Erhitzen mit Wasser Cyanwasserstoff ab.

6. ***2.5-Dimethyl-5-methylsäure-heptanol-(4)-säure-(7), γ-Oxy-β.ε-dimethyl-hexan-α.β-dicarbonsäure, β-Methyl-γ-isobutyl-itamalsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der zugehörigen Lactonsäure, der β-Methyl-γ-isobutyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) (über deren Bildung vgl. S. 465, No. 3) durch Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser (FITTIG, FEIST, *A.* **255**, 108, 122). — $Ag_2C_{10}H_{16}O_5$. Niederschlag. In heißem Wasser etwas löslich. — $CaC_{10}H_{16}O_5 + H_2O$. Unlöslich in Wasser. — $BaC_{10}H_{16}O_5$. Niederschlag. Fast ganz unlöslich in Wasser.

7. ***3.4.4-Trimethyl-heptanol-(2)-disäure, α-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-pimelinsäure*** $C_{10}H_{18}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von β-Campholensäure mit Kaliumpermanganat (TIEMANN, *B.* **30**, 249). — Sirup. — Gibt bei der Destillation für sich oder mit Wasserdampf sehr leicht Isocampherphoron (Syst. No. 616).

9. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_5$.

1. ***3-Methylsäure-decanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-nonan-α.β-dicarbonsäure, γ-Hexyl-itamalsäure*** $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure — die γ-Hexyl-paraconsäure (Syst. No. 2629) — entsteht bei 20-stündigem Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Önanthol, wasserfreiem bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 110—120°; man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, äthert aus, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Soda, trennt die sodaalkalische Lösung ab und fällt aus ihr durch Ansäuern die Lactonsäure aus (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* **227**, 85). Die Lactonsäure entsteht ferner aus γ-Hexyl-itaconsäure beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (F., HÖFFCKEN, *A.* **304**, 334).

Die Lactonsäure scheidet beim Eindampfen ihrer in der Kälte mit Calciumcarbonat neutralisierten Lösung das Calciumsalz der Hexylitamalsäure ab (F., SCH., *A.* **227**, 87). — Geschwindigkeit des Übergangs von Hexylitamalsäure in Hexylparaconsäure: HJELT, *B.* **25**, 3174.

$Ag_2C_{11}H_{18}O_5$. Niederschlag. In heißem Wasser so gut wie unlöslich (F., SCH.). — $CaC_{11}H_{18}O_5$ (bei 100°). In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem (F., SCH.). $BaC_{11}H_{18}O_5$ (bei 130°). In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (F., SCH.).

2. ***3-Methylsäure-decanol-(5)-säure-(1), δ-Oxy-nonan-α.β-dicarbonsäure, γ-[α-Oxy-hexyl]-brenzweinsäure*** $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure, die γ-n-Amyl-butyrolacton-α-essigsäure (Hexyl-isoparaconsäure, Syst. No. 2619), entsteht aus der β-Brom-γ-n-amyl-butyrolacton-

α-essigsäure (welche aus Hexylaticonsäure mit Brom in Chloroformlösung erhalten wird) durch Reduktion mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Schwefelsäure (FITTIG, STUBER, *A.* **305**, 5, 8).

Die Lactonsäure gibt beim Kochen mit Kalk- oder Barytwasser die Salze der Oxysäure (F., ST., *A.* **305**, 9). — Die freie Säure ist nicht bekannt. Die Salze geben mit Salzsäure Hexylisoparaconsäure. — $CaC_{11}H_{18}O_5$. Blättchen. — $BaC_{11}H_{18}O_5$. Blättchen oder Schüppchen.

10. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_5$.

1. ***2-Methyl-3-methylsäure-decanol-(4)-säure-(1), δ-Oxy-decan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-γ-hexyl-itamalsäure*** $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, die α-Methyl-γ-hexyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), entsteht neben wenig β-Methyl-γ-hexyl-paraconsäure bei 20-stündigem Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Önanthol, trocknem brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 120—130°. Das Reaktionsprodukt wird nach Zusatz von Wasser mit Wasserdampf destilliert und das Gemisch der Lactonsäuren der rückständigen Lösung durch Äther entzogen. Die ätherische Lösung wird verdunstet und das verbleibende Öl mit Natriumcarbonat möglichst genau neutralisiert. Die ziemlich verdünnte schwach alkalische Lösung versetzt man mit etwas Chlorcalciumlösung, wodurch Verunreinigungen mit dem kohlensauren Kalk gefällt werden. Die filtrierte Lösung wird zur Entfernung noch vorhandener Harze ausgeäthert und darauf angesäuert. Die hierdurch ausgefällten Säuren äthert man aus. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Sirup, der mit wenig Wasser so lange auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Den von Wasser befreiten Rückstand löst man in Chloroform, wobei etwas Brenzweinsäure ungelöst bleibt. Das vom Chloroform befreite Öl löst man nun in Schwefelkohlenstoff und darauf gibt man zur Lösung leichtsiedendes Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Hiernach krystallisiert die α-Methyl-γ-hexyl-paraconsäure größtenteils aus; ein Teil bleibt zusammen mit der β-Methyl-γ-hexyl-paraconsäure gelöst. Man kocht das aus der Mutterlauge der α-Methyl-γ-hexyl-paraconsäure isolierte Säuregemisch zwecks Überführung in die Salze der beiden Methylhexylitamalsäuren längere Zeit mit Kalkmilch, kocht die abgeschiedenen Calciumsalze mit Wasser aus und zersetzt sie mit Salzsäure. Man löst das so erhaltene Gemisch der beiden Methylhexylparaconsäuren in alkoholfreiem Äther, versetzt mit Ligroin, solange die entstehende Trübung noch verschwindet und läßt die Lösung, lose verschlossen, kühl stehen. Es krystallisiert die α-Methyl-γ-hexyl-paraconsäure in Nadeln, die β-Methyl-γ-hexyl-paraconsäure in würfelähnlichen Krystallen aus, die mechanisch getrennt werden (FITTIG, RIECHELMANN, *A.* **255**, 127).

Aus den beiden Methylhexylparaconsäuren erhält man Salze der Methylhexylitamalsäuren durch Kochen mit Kalkwasser bezw. Barytwasser (F., R., *A.* **255**, 132, 140). — $Ag_2C_{12}H_{20}O_5$. Flockiger Niederschlag. — $CaC_{12}H_{20}O_5 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. In Alkohol unlöslich. — $BaC_{12}H_{20}O_5 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. In heißem und kaltem Wasser gleich schwer löslich.

2. ***3-Methyl-3-methylsäure-decanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-β-methyl-nonan-α.β-dicarbonsäure, β-Methyl-γ-hexyl-itamalsäure*** $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Siehe oben bei α-Methyl-γ-hexyl-itamalsäure.

$Ag_2C_{12}H_{20}O_5$. Flockiger Niederschlag (FITTIG, RIECHELMANN, *A.* **255**, 141). — $CaC_{12}H_{20}O_5$. Pulveriger Niederschlag. Löslich in ca. 1400 Tln. siedenden Wassers (F., R.). — $BaC_{12}H_{20}O_5 + H_2O$. Nadeln (aus sehr viel heißem Wasser) (F., R.).

3. ***3.3.6.6-Tetramethyl-octanol-(2)-disäure, α-Oxy-β.β.ε.ε-tetramethyl-hexan-α.ζ-dicarbonsäure, α-Oxy-β.β.β'.β'-tetramethyl-korksäure*** $C_{12}H_{22}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-β.β.β'.β'-tetramethylkorksäure beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (WOOD, *Soc.* **89**, 606). — Krystalle (aus Benzol). F: 102—105°. — Die Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Kupfersulfatlösung einen blaugrünen Niederschlag, der in Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist.

11. Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_5$ (?) s. Syst. No. 4863.

12. Octadecanol-(9)-disäure, ϑ-Oxy-hexadecan-α.π-dicarbonsäure

$C_{18}H_{34}O_5 = HO_2C\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen der hochschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure mit Ätzkali bei niedriger Temperatur, neben der Glycidsäure $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH\cdot CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (Syst. No. 2572), von der sie durch ihre Unlöslichkeit in Chloroform getrennt werden kann (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1318). — Nadeln (aus ver-

dünntem Alkohol oder aus Essigsäure). F: 111—111,5°. Unlöslich in Wasser, Benzol, kaltem Ligroin, Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine zähflüssige Verbindung $C_{20}H_{34}O_5$. — Natriumsalz. Harte Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Ag_2C_{18}H_{32}O_5$. Weiße Fällung. — $CaC_{18}H_{32}O_5 + 3H_2O$. Weiße gelatinöse Fällung. — $BaC_{18}H_{32}O_5$. Weiße Fällung.

Dimethylester $C_{20}H_{38}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1320). — Flüssig. Kp_{30}: 258° bis 259°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester $C_{22}H_{42}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1319). — Öl. Kp_{30}: 269—270°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Monoamid $C_{18}H_{35}O_4N = H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dimethylester der Säure und konz. wäßr. Ammoniak durch Erhitzen auf 185°; man filtriert das Diamid (s. u.) ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser und fällt durch Salzsäure das Monoamid aus (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Ligroin. — $AgC_{18}H_{34}O_4N$. Weiße klebrige Fällung, welche bald körnig und hart wird.

Diamid $C_{18}H_{36}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und Ammoniak durch Erhitzen auf 185° (LE SUEUR, *Soc.* **79**, 1320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Aceton.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_4H_4O_5$.

1. ***Butenoldisäuren, α-Oxy-äthylen-α.β-dicarbonsäuren*** $C_4H_4O_5 = HO_2C \cdot C(OH):CH \cdot CO_2H$.

a) ***Oxy-fumarsäure*** $C_4H_4O_5 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C \cdot H \\ \ddot{} \\ HO \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ s. bei Oxalessigsäure, Syst. No. 292.

Äthoxy-fumarsäure $C_6H_8O_5 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C \cdot H \\ \ddot{} \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch vorsichtige Behandlung des zugehörigen Diäthylesters (s. u.) mit Alkalien (PUM, *M.* **14**, 494; MICHAEL, BUCHER, *B.* **29**, 1792). — Sirup, der im Vakuum über Schwefelsäure allmählich zu mikroskopischen Nadeln erstarrt (PUM). F: 144—147° (PUM), 132—134° (M., B.). Äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Äther (PUM). — Gibt mit Essigsäureanhydrid Äthoxy-maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2529) (M., B.). — $KC_6H_7O_5$. Blättrige Krystalle (aus Wasser) (PUM).

Äthoxy-fumarsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Acetylendicarbonsäurediäthylester (PUM, *M.* **14**, 492) oder α.α-Diäthoxybernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 292) (MICHAEL, MAISCH, *J. pr.* [2] **46**, 235; M., BUCHER, *B.* **29**, 1792) beim Versetzen einer Lösung von 60 g α α'-Dibrom-bernsteinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 624) in 60 g absolutem Alkohol mit 8,3 g Natrium in absolutem Alkohol. Beim Eintragen von Silber-Oxalessigsäureester in überschüssiges Äthyljodid (NEF, *A.* **276**, 227; vgl. LANDER, *Soc.* **83**, 417). — Öl. Kp_{16}: 136° (NEF); Kp_{11-12}: 135—138° (L.). D^{22}: 1,06 (NEF). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **87**, 778. — Unlöslich in Natronlauge; gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung; liefert ein Dibromid (NEF). Wird von kalter konz. Salzsäure in Oxalessigsäure verwandelt (M., B., *B.* **29**, 1792). Wird von Alkalien zunächst zu Äthoxyfumarsäure verseift (PUM, *M.* **14**, 494; M., B., *B.* **29**, 1792), dann in Oxalessigsäure übergeführt (NEF). Nach MICHAEL, BUCHER (*B.* **28**, 2512) entsteht bei der Verseifung durch alkoholische Natronlauge zuerst α.α Diäthoxybernsteinsäure.

b) ***Oxy-maleinsäure*** $C_4H_4O_5 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C \cdot H \\ \ddot{} \\ HO_2C \cdot C \cdot OH \end{matrix}$ s. bei Oxalessigsäure, Syst. No. 292.

Äthoxy-maleinsäure $C_6H_8O_5 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C \cdot H \\ \ddot{} \\ HO_2C \cdot C \cdot O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Äthoxymaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2529) und Wasser (MICHAEL, BUCHER, *B.* **29**, 1792). Der Diäthylester entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Alkohol in der Wärme oder von Natrium-

äthylat in der Kälte auf Acetylendicarbonsäurediäthylester (M., B.). — F: 125—127°. — Liefert mit Salzsäure Oxalessigsäure (Syst. No. 292).

Oxymaleinsäureanhydrid $C_4H_2O_4 = \begin{matrix} HO\cdot C\cdot CO \\ H\cdot C\cdot CO \end{matrix} > O$ s. Syst. No. 2490.

c) ***Butenoldisäure-Derivate von ungewisser sterischer Konfiguration.***

„Acetoxy-fumarsäure-diäthylester" $C_{10}H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Acetyloxalessigsäurediäthylester (Syst. No. 297) bei 14-stündigem Stehen eines allmählich mit 17,2 g Acetylchlorid versetzten Gemisches aus 41,3 g Natrium-Oxalessigsäurediäthylester und 160 g absolutem Äther (NEF, *A.* **276**, 218). Aus Oxalessigester und 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (N., *A.* **276**, 222). — Flüssig. Kp_{18}: 150° (N.). — Unlöslich in verdünnter Natronlauge, wird von alkoholischem Natriumäthylat in Essigester und Natrium-Oxalessigsäurediäthylester gespalten (N.). Brom erzeugt bei —15° α-Bromoxalessigsäure-diäthylester (Syst. No. 292) (N.). Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor (N.). Liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung eine Verbindung $C_{17}H_{16}O_3N_4$ (?) (Krystalle vom Schmelzpunkt 144—145°, löslich in Alkohol) und eine in Alkohol unlösliche, in Benzol lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 129—130° (RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 96).

„Thiodimaleinsäure" $C_8H_6O_8S = HO_2C\cdot CH:C(CO_2H)\cdot S\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brommaleinsäure und Kaliumhydrosulfid beim Kochen, neben viel Thiooxalessigsäure $HO_2C\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 292) (ANDREASCH, *M.* **18**, 86). — Nadeln (aus Äther). F: 205°. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion.

2. ***2-Methylsäure-propen-(1)-ol-(1)-säure-(3), β-Oxy-äthylen-α.α-dicarbonsäure, Oxymethylen-malonsäure*** $C_4H_4O_5 = HO\cdot CH:C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Formylmalonsäure, Syst. No. 292.

Methoxymethylen-malonsäure-dimethylester $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Malonsäuredimethylester mit Orthoameisensäuretrimethylester, analog Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester (s. u.) (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 5, 78). — Farblose Nadelbüschel (aus Essigester-Ligroin). F: 46°. Kp_{20}: 167°.

Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 100 g Malonsäurediäthylester, 93 g Orthoameisensäuretriäthylester, 128 g Essigsäureanhydrid und 7 g Chlorzink (CLAISEN, *B.* **26**, 2731; CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 75; WHEELER, JOHNS, *Am.* **40**, 238). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Siedet unter geringer Zersetzung bei 279—281°; D^{15}: 1,0855; unlöslich in Wasser (CL., H., *A.* **297**. 77). — Wird von Wasser schwer, von alkoholischer Kalilauge leicht zu Oxymethylen-malonsäurediäthylester (Syst. No. 292) verseift (CL., H., *A.* **297**, 78). Gibt mit konz. Ammoniak Aminomethylenmalonsäurediäthylester $H_2N\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (CL., H., *A.* **297**, 77). Gibt mit Hydroxylamin Isoxazoloncarbonsäureäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C - CH \\ CO-O-N \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) CL., *B.* **30**, 1481; CL., H., *A.* **297**, 81). Reagiert mit Hydrazinhydrat bei 0° unter Bildung (von Hydrazo-bis-[methylenmalonsäurediäthylester] $[(C_2H_5\cdot O_2C)_2C:CH\cdot NH-]_2$ (Syst. No. 292) (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1010). Gibt mit Phenylhydrazin unter Eiskühlung Phenylhydrazinomethylenmalonsäurediäthylester $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 2050), welcher beim Erhitzen auf 170—175° 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH - CH \\ CO-N(C_6H_5)-N \end{matrix}$ (Syst. No. 3696) liefert (CL., H., *B.* **28**, 36). Kondensiert sich mit Acetylphenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ und Phosphortrichlorid bezw. Phosphoroxychlorid zu einem Reaktionsprodukt, das, erst mit Wasser und dann mit Natronlauge behandelt, das Natriumsalz der 1-Phenyl-pyrazolon-(3)-carbonsäure-(4) $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix} CH:C\cdot CO_2H \\ NH\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3696) gibt (MICHAELIS, REMY, *B.* **40**, 1020). Liefert mit S-Äthyl-isothioharnstoff in alkalischer Lösung 2-Äthylthio-4-oxo-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3702), daneben entsteht Ureidomethylen-malonsäurediäthylester (Syst. No. 292) (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* **37**, 396).

Methoxymethylen-malonsäure-methylester-nitril, Methoxymethylen-cyanessigsäure-methylester $C_6H_7O_3N = CH_3\cdot O\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Orthoameisensäuretrimethylester auf Cyanessigsäuremethylester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei Siedehitze (DE BOLLEMONT, *C. r.* **128**, 1339; *Bl.* [3] **25**, 27). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 88°. Kp_{25}: 185° (DE B., *C. r.* **128**, 1341; *Bl.* [3] **25**, 27). — Bei der

Einw. von Barytwasser entsteht Formylcyanessigsäuremethylester (Syst. No. 292) (DE B., *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29).

Äthoxymethylen-cyanessigsäure-methylester $C_7H_9O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorigen Verbindung (DE BOLLEMONT, *C. r.* **128**, 1340; *Bl.* [3] **25**, 21). — Tafeln (aus Alkohol). F: 28°; Kp_{32}: 200°; D_4^{23}: 1,1255; n_α^{23}: 1,48059; n_D^{23}: 1,48418; n_β^{23}: 1,49625; n_γ^{23}: 1,50737 (DE B., *Bl.* [3] **25**, 22). — Liefert mit wäßr. Ammoniak Aminomethylencyanessigsäuremethylester $H_2N \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (DE B., *Bl.* [3] **25**, 39). Gibt mit Barytwasser Formylcyanessigsäuremethylester (DE B., *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29).

Methoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester $C_7H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog Methoxymethylencyanessigsäuremethylester (DE BOLLEMONT, *C. r.* **128**, 1341; *Bl.* [3] **25**, 28). — Prismen. F: 99°. Kp_{17}: 190°.

Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog Methoxymethylencyanessigsäuremethylester (DE BOLLEMONT, *C. r.* **128**, 1340; *Bl.* [3] **25**, 20). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 52—53°; Kp_{30}: 190—191°; löslich in Alkohol; schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und Benzol (DE B.). — Gibt mit S-Äthyl-isothioharnstoff in Gegenwart von Alkalien 2-Äthylthio-4-oxo-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester neben 2-Äthylthio-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3702); in Abwesenheit von Alkali entstehen bei Anwendung äquimolekularer Mengen 2-Äthylthio-4-imino-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3702) und die Verbindung $H_2N \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 292); letztere vereinigt sich mit überschüssigem S-Äthyl-isothioharnstoff zur Verbindung $H_2N \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ (Syst. No. 292) (JOHNSON, *Am.* **42**, 506, 510, 512).

Äthoxymethylen-cyanessigsäure-propylester $C_9H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. — Krystalle (aus Alkohol). F: 31°. Kp_{15}: 189° (DE BOL., *Bl.* [3] **25**, 25).

Äthoxymethylen-cyanessigsäure-amylester $C_{11}H_{17}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. Kp_{35}: 211°. Beim Verseifen mit Barythydrat entsteht das Bariumsalz des Formylcyanessigsäureamylesters (Syst. No. 292) (DE BOL., *C. r.* **128**, 1339; *Bl.* [3] **25**, 26). — Öl.

2. Oxy-carbonsäuren $C_5H_6O_5$.

1. ***Penten-(2)-ol-(3)-disäure, β-Oxy-a-propylen-a.γ-dicarbonsäure, β-Oxy-glutaconsäure*** $C_5H_6O_5 = HO_2C \cdot CH:C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Aceton-α.α'-dicarbonsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Syst. No. 292.

β-Äthoxy-glutaconsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Aceton-α α'-dicarbonsäure-diäthylester, Orthoameisensäuretriäthylester, Alkohol und Ferrichlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 80739; *Frdl.* **4**, 1314). — Kp_{11}: 146—147°.

β-Äthylthio-glutaconsäure $C_7H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH:C(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine essigsaure Lösung von Aceton-α.α'-dicarbonsäure und Äthylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2811). Durch Kochen des β.β-Bis-[äthylthio]-glutarsäure-diäthylesters (Syst. No. 292) mit 20%iger Natronlauge (P.). — Säulen (aus Methyl- oder Äthylalkohol). Färbt sich bei 150° gelb und schmilzt — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — bei 155—163° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. — $CuC_7H_8O_4S$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_7H_8O_4S$. Unlöslich in Wasser. — $BaC_7H_8O_4S + H_2O$. Ziemlich löslich in Wasser.

β-Äthylsulfon-glutaconsäure $C_7H_{10}O_6S = HO_2C \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch kurzes Kochen des β.β-Bis-[äthylsulfon]-glutarsäure-diäthylesters (Syst. No. 292) mit 10%iger Natronlauge (POSNER, *B.* **32**, 2814). Durch Oxydation von β.β-Bis-[äthylthio]-glutarsäure mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung (P.). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 175—177°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

2. ***2-Methyl-buten-(2)-ol-(3)-disäure, a-Oxy-a-propylen-a.β-dicarbonsäure*** $C_5H_6O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3):C(OH) \cdot CO_2H$.

α-Äthoxy-α-propylen-α.β-dicarbonsäure, „α-Äthoxy-citraconsäure" $C_7H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3):C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben α β-Diäthoxy-brenzweinsäure-diäthylester (S. 532) bei der Einw. von mehr als 2 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat auf Citradibrombrenzweinsäurediäthylester (Bd. II, S. 642); man verseift durch 4%ige Kalilauge (LEIGHTON, *Am.* **20**, 142, 143). — Öl. — $BaC_7H_8O_5 + H_2O$. — Silber- und Bleisalz sind unlöslich, die übrigen Salze leicht löslich.

α-Äthoxy-α-propylen-α.β-dicarbonsäure-diäthylester, „α-Äthoxy-citraconsäure-diäthylester" $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3):C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben bei Äthoxy-citraconsäure. — Öl. Kp_{15}: 140° (LEIGHTON, *Am.* **20**, 143). — Durch 10%ige Schwefelsäure in der Wärme entsteht Propionylameisensäure (Syst. No. 279a), durch Natriumäthylat α.β-Diäthoxy-brenzweinsäure-diäthylester (S. 532).

3. ***2-Methylsäure-buten-(2)-ol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-propylen-α.α-dicarbonsäure, [α-Oxy-äthyliden]-malonsäure, β-Oxy-α-carboxy-crotonsäure*** $C_5H_6O_5 = CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Acetylmalonsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$, Syst. No. 292.

β-Methoxy-α-cyan-crotonsäure-methylester $C_7H_9O_3N = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 96—97° (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 341). — Liefert bei der Einw. von Ammoniak β-Amino-α-cyan-crotonsäure-methylester (Syst. No. 292). Analog reagieren Methylamin und Äthylamin.

β-Methoxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des Acetylcyanessigsäureäthylesters mit Methyljodid (HALLER, *C. r.* **130**, 1224). — Nadeln. F: 134°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

β-Äthoxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Silbersalz des Acetylcyanessigesters wird mit Äthyljodid gekocht (HALLER, *C. r.* **130**, 1223). — Nadeln (aus Äther). F: 76° (H.). Unlöslich in Wasser und wäßr. Kalilauge; löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform (H.). Refraktion und Dispersion in Toluol: HALLER, MULLER, *A. ch.* [8] **14**, 135. — Bei Einw. von Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge entsteht Acetylcyanessigsäureäthylester (H.). Durch Einw. von NH_3 entsteht β-Amino-α-cyan-crotonsäure-äthylester (H.).

β-Propyloxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorigen Verbindungen. — Nadeln. F: 85—86° (HALLER, *C. r.* **130**, 1224).

β-Isobutyloxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C(O \cdot C_4H_9):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorigen Verbindungen. — F: 94° (H., *C. r.* **130**, 1225).

β-Acetoxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Unbeständige Flüssigkeit. Kp_{11}: 115—135° (Zers.) (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 337).

γ-Chlor-β-äthoxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_9H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Chloracetyl-cyanessigesters und Äthyljodid in Äther (BENARY, *B.* **41**, 2403). — Nadeln (aus Äther). F: 93—94°. Löslich in Alkohol Äther, leicht löslich in Benzol, Essigester, schwer in Petroläther und Wasser. — Liefert mit alkoholischem Ammoniak γ-Chlor-β-amino-α-cyan-crotonsäure-äthylester. Färbt nicht Eisenchlorid.

3. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_5$.

1. ***Hexen-(2)-ol-(4)-disäure oder Hexen-(3)-ol-(2)-disäure, Oxydihydromuconsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Bromoxydihydromuconsäure $C_6H_7O_5Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CHBr \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibromdihydromuconsäurediäthylester (Bd. II, S. 775) mit 4 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge; die freie Säure geht sofort in die Lactonsäure (Syst. No. 2619) über (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* **59**, 752). — $Ag_2C_6H_5O_5Br$. Niederschlag.

2. ***3-Methyl-penten-(2)-ol-(4)-disäure, γ-Oxy-β-methyl-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-β-methyl-glutaconsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibrom-β-methyl-glutarsäure-diäthylester mit 4 Mol.-Gew. wäßriger Kalilauge (FEIST, *A.* **345**, 90). — Kp: 259—270°.

3. ***3-Methyl-2-methylsäure-buten-(1)-ol-(1)-säure-(4), α-Oxy-α-butylen-β.γ-dicarbonsäure, α-[Oxymethylen]-brenzweinsäure*** $C_6H_8O_5 = HO \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Methyl-α'-formyl-bernsteinsäure $OHC \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, Syst. No. 292.

a-[Äthoxymethylen]-brenzweinsäure (?) $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht durch Verseifung des *a*-Methyl-paraconsäure-äthylesters $\overset{CO \cdot CH(CH_3)}{O \cdot CH_2}$ > $CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2619) mit Barythydrat (neben anderen Produkten) (FICHTER, RUDIN, *B.* **37**, 1614). — Prismen oder kugelige Krystalldrusen (aus Wasser). F: 151°. Leicht löslich in Äther, schwer in Chloroform; unlöslich in Benzol. — Entfärbt Permanganat in Sodalösung sofort. — $ZnC_8H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

4. 2-Methyl-3-methylsäure-penten-(3)-ol-(2)-säure-(5), *γ*-Oxy-*γ*-methyl-*a*-butylen-*a.β*-dicarbonsäure, Diaterebilensäure $C_7H_{10}O_5 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, Terebilensäure (Syst. No. 2619), entsteht beim Erhitzen von *a*-Chlor-terebinsäure $\overset{O \cdot C(CH_3)_2}{CO \cdot CHCl}$ > $CH \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) auf 190—200° oder bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser auf 130—140°; sie liefert beim Kochen mit Kalilauge diaterebilensaures Kalium (ROSER, *A.* **220**, 261). — Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie sofort in Terebilensäure übergeht. — $K_2C_7H_8O_5$. Zerfällt schon beim Erwärmen mit Wasser in Kali und terebilensaures Kalium.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_6O_5$.

1. ***Hexadien-(2.4)-ol-(2)-disäure, a-Oxy-a.γ-butadien-a.δ-dicarbonsäure, a-Oxy-muconsäure*** $C_6H_6O_5 = HO_2C \cdot C(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit *γ*-Oxalcrotonsäure $HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, Syst. No. 293.

2. ***2-Methylsäure-pentadien-(1.3)-ol-(1)-säure-(5), δ-Oxy-a.γ-butadien-a.γ-dicarbonsäure, a-[Oxymethylen]-glutaconsäure*** $C_6H_6O_5 = HO_2C \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit *a*-Formyl-glutaconsäure $HO_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, Syst. No. 293.

a-[Methoxymethylen]-glutaconsäure-dimethylester $C_9H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(:CH \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben wenig Trimesinsäureester, bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Cumalinsäure (Syst. No. 2619) in Methylalkohol (v. PECHMANN, *A.* **273**, 171). — Blättchen (aus verdünntem Methylalkohol). F: 62°. Siedet gegen 280° (in kleinen Mengen unzersetzt). Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den anderen üblichen Solvenzien. Wird nach 2—3 Tagen teigartig. — Kalte Natronlauge erzeugt den *a*-Oxymethylen-glutaconsäure-dimethylester (Syst. No. 293). Brom liefert Bromcumalinsäuremethylester. Beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht Cumalinsäure. Wäßr. Ammoniak gibt *a*-Aminomethylen-glutaconsäure-dimethylester; analog reagieren Methylamin und Anilin.

2. Oxydihydrocitrylidenmalonsäure $C_{13}H_{20}O_5 = HO \cdot C_{11}H_{17}(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_5 = HO \cdot C_{11}H_{17}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man behandelt die Lösung von Citrylidenmalonester $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (Bd. II, S. 809) in Natriumdisulfitlösung nacheinander mit Säure und mit Alkali (KNOLL & Co., D. R. P. 165726; *C.* **1906** I, 299). — Kp_{12}: 215—225°. D^{20}: 1,022.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_6$.

1. ***Pentantetrol-(2.3.4.5)-säuren-(1), a.β.γ.δ-Tetraoxy-butan-a-carbonsäuren, a.β.γ.δ-Tetraoxy-n-valeriansäuren, normale Pentonsäuren*** $C_5H_{10}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***l-Ribonsäure*** $C_5H_{10}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} — \overset{OH}{\underset{H}{C}} — \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Säuren aus l-Arabinose bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (NEF, *A.* **357**, 225). — *Darst.* Durch 3-stündiges Erhitzen einer $10^0/_0$igen wäßr. Lösung von 600 g l-Arabonsäure mit 500 g Pyridin in einem Autoklaven auf 130°. Man kocht darauf die Lösung mit einer konz. Lösung von 650 g krystallisiertem Ätzbaryt, fügt einen geringen Überschuß von Schwefelsäure, dann ca. 60 g Bleicarbonat hinzu und filtriert heiß; man behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtriert und kocht das neue Filtrat erst für sich, dann $^1/_2$ Stunde lang mit überschüssigem Calciumcarbonat und dann mit Tierkohle, filtriert wieder, dampft das Filtrat zum dünnen Sirup ein und filtriert nach 12 Stunden vom ausgeschiedenen arabonsauren Calcium ab. Nachdem man aus der Mutterlauge das Calcium durch Oxalsäure genau ausgefällt hat, filtriert man und kocht das Filtrat mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd bis zur ganz schwach sauren Reaktion. Das gereinigte Cadmiumsalz zersetzt man durch Schwefelwasserstoff (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 4216). Die Trennung von Ribonsäure und Arabonsäure kann auch durch fraktionierte Krystallisation ihrer Phenylhydrazide bewirkt werden (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1908** I, 119).

Ribonsäure geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das Lacton (Syst. No. 2548) über (E. F., P.). — Beim Erhitzen des letzteren mit Wasser und Pyridin im geschlossenen Rohr auf 130—135° entsteht l-Arabonsäure (E. F., P.). Bei seiner Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) entsteht Ribotrioxyglutarsäure (s. S. 552) (E. F., P.). Bei der Reduktion des Lactons mit Natriumamalgam in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entsteht l-Ribose (E. F., P.).

Calciumsalz. Gummiartige Masse. Äußerst leicht löslich in Wasser (E. F., P.). — $Cd(C_5H_9O_6)_2$ (bei 110°). Feine Nadeln (aus Wasser). Für eine wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +0,6° (E. F., P.). — Mercurisalz. Gallerte (aus heißem Wasser), die beim Stehen teilweise in Nadeln übergeht (E. F., P.).

b) ***Arabonsäuren*** $C_5H_{10}O_6$ =

$$I.\ HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} — \overset{H}{\underset{OH}{C}} — \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CO_2H \quad \text{und} \quad II.\ HO \cdot CH_2 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} — \overset{OH}{\underset{H}{C}} — \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CO_2H.$$

α) ***Rechtsdrehende Arabonsäure, d-Arabonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch Oxydation von d-Arabinose mit Brom (RUFF, *B.* **32**, 556). Bei der Elektrolyse des Traubenzuckers in schwefelsaurer Lösung an Bleianoden, neben d-Arabinose und anderen Produkten (LÖB, *Bio. Z.* **17**, 136). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung des rohen d-Arabinose-bis-acetamids (vgl. Bd. II, S. 180) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 100°, setzt nach dem Erkalten Brom hinzu, läßt 2 Tage stehen, sättigt hierauf nach Beseitigung des Broms (durch einen Luftstrom), des Bromwasserstoffs (durch Bleicarbonat und Silberoxyd) und der in Lösung gegangenen Metalle (durch Schwefelwasserstoff) mit Calciumcarbonat in der Siedehitze, filtriert und engt ein; durch Zusatz des doppelten Volums Alkohol wird das d-arabonsaure Calcium gefällt, welches man aus Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 37).

Sirup, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade in das Lacton (Syst. No. 2548) übergeht (R., *B.* **32**, 556). — Das Calciumsalz wird durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferriacetat zu d-Erythrose oxydiert (R., *B.* **32**, 3674). Verhalten im Tierkörper: N., W., *H.* **35**, 57. — $Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Derbe Nadeln. Löslich in 74,12 Tln. Wasser bei 12°, in 22,2 Tln. bei 40°. Gibt mit l-arabonsaurem Calcium ein inaktives Gemenge, nicht ein racemisches Salz (R., *B.* **32**, 556).

β) ***Linksdrehende Arabonsäure, l-Arabonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Bei der Oxydation von l-Arabinose mit Brom (R. BAUER, *J. pr.* [2] **30**, 379; **34**, 47; KILIANI, *B.* **19**, 3031; **20**, 344; CHAVANNE, *A. ch.* [8] **3**, 562) oder mit Jod in Boraxlösung (ROMIJN, *Fr.* **36**, 355) oder mit Salpetersäure (K., *B.* **21**, 3006). Entsteht neben anderen Säuren aus l-Arabinose bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (NEF, *A.* **357**, 225). Bei Einw. des Sorbosebacteriums (Bacterium xylinum) auf l-Arabinose (BERTRAND, *C. r.* **127**, 729; *Bl.* [3] **19**, 1003; *A. ch.* [8] **3**, 273). Bei 3-stündigem Erhitzen von 2 g l-Ribonsäurelacton (Syst. No. 2548) mit 10 ccm Wasser und 1,5 g Pyridin im geschlossenen Rohr auf 130—135° (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 4219). Scheint auch bei der Aufschließung von Rübenschnitzeln mit Calciumdisulfit zu entstehen (HAUERS, TOLLENS, *B.* **36**, 3321). — *Darst.* Man gießt 40 g Brom in die Lösung von 20 g l-Arabinose in 100 g Wasser, schüttelt, verjagt nach 1 Stunde das freie Brom durch Erwärmen (vgl. dazu KILIANI, SCHÄFER, *B.*

29, 1765 Anm.), entfernt den Bromwasserstoff durch Silberoxyd, kocht die von Bromsilber abfiltrierte Lösung mit Calciumcarbonat und dampft ein (K., *B.* **19**, 3031). Man läßt zu einem Gemisch von 40 g l-Arabinose, 360 ccm Wasser und 60 g Calciumcarbonat unter zeitweiliger Kühlung 60 g Brom tropfenweise hinzufließen, beseitigt nach einigem Stehen den Bromüberschuß durch einen Luftstrom, filtriert die aufgekochte Lösung, dampft ein und fällt das Calciumsalz mit Alkohol (CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 179; vgl. dazu RUFF, MEUSSER, *B.* **34**, 1365). Man erwärmt 1 Tl. l-Arabinose mit 2 Tln. (nicht mehr!) Salpetersäure (D: 1,2) ca. $6^1/_2$ Stunden auf 35°, verdünnt, kocht mit überschüssigem Calciumcarbonat, filtriert, konzentriert und läßt aus dem konz. Filtrat nach Zugabe von wenig Alkohol das l-arabonsaure Calcium auskrystallisieren (K., *B.* **21**, 3006). — Das Calciumsalz der l-Arabonsäure ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer, das Cadmiumsalz etwas leichter löslich als die entsprechenden Salze der l-Ribonsäure; darauf beruht die Trennung und Reinigung der letzteren (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 4218). Die Trennung von Arabonsäure und Ribonsäure kann auch durch fraktionierte Krystallisation ihrer Phenylhydrazide bewirkt werden (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1908** I, 119).

Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung der l-Arabonsäure erhält man einen Sirup, der beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse erstarrt (BAUER, *J. pr.* [2] **34**, 49), die zum kleinen Teil aus freier Säure, zum größeren aus ihrem Lacton (Syst. No. 2548) besteht (K., *B.* **20**, 345). Über die Geschwindigkeit der Lactonbildung s. HJELT, *B.* **29**, 1861.

l-Arabonsäure ist linksdrehend, die Drehung zeigt aber infolge der Lactonbildung keinen festen Wert; in einer frisch bereiteten Lösung von 0,8705 g wasserfreiem Strontiumsalz in 20 ccm Wasser und der genau berechneten Menge konz. Salzsäure (entsprechend 3,46 g Arabonsäure in ca. 100,6 ccm Strontiumchlorid enthaltendem Wasser) beträgt $[\alpha]_D$: —8,5° (nach 10 Minuten); nach 2 Tagen ist $[\alpha]_D$: —45,9°, nach 2 Monaten —48,2° (ALLEN, TOLLENS, *A.* **260**, 312; vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 249, 489). Löst man 1,5 g des l-arabonsauren Calciums in normaler Salzsäure zu 30 ccm, so beträgt in einem 3 dm-Rohr bei ca. 22° 10 Minuten nach der Auflösung α: —1° 34′, es erreicht nach 24 Stunden den konstant bleibenden Wert von —5° 18′ (BERTRAND, *C. r.* **127**, 729; *Bl.* [3] **19**, 1003; *A. ch.* [8] **3**, 274). — Durch Oxydation des l-arabonsauren Calciums mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen (Ferriacetat) entsteht l-Erythrose (RUFF, *B.* **34**, 1362). Erhitzt man eine wäßr. Lösung von Arabonsäure mit Pyridin in einem Autoklaven auf 130°, so entsteht l-Ribonsäure; bei 140—150° tritt zum großen Teil Zersetzung ein, hierbei entsteht ziemlich viel Brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) (E. F., P., *B.* **24**, 4216). Letztere entsteht auch neben Isobrenzschleimsäure beim Erhitzen des l-Arabonsäurelactons mit trocknem Kaliumdisulfat (CHAVANNE, *A. ch.* [8] **3**, 563). l-Arabonsäure besitzt im Gegensatze zu den meisten anderen Säuren der Zuckergruppe sehr wenig Neigung, krystallisierte Methylenderivate zu liefern (CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 180). — Verhalten im Tierkörper: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 57.

Beim Erwärmen des arabonsauren Calciums mit Isatin und Schwefelsäure auf 150° bis 160° entsteht eine violette Lösung (YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3461).

Unter den Alkaloidsalzen der l-Arabonsäure zeichnet sich das Strychninsalz durch Krystallisationsfähigkeit aus (NEF, *A.* **357**, 227).

$KC_5H_9O_6$. Mikroskopische Tafeln (KILIANI, *B.* **21**, 3009). — $Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Nadeln oder Prismen (K., *B.* **19**, 3031; **21**, 3007). — $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Prismen (K., *B.* **20**, 346). — $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 7^1/_2H_2O$. Viereckige Plättchen. Verliert an der Luft $2^1/_2$ bis 3 Mol. Wasser. Eine Lösung von 0,8705 g bei 100° entwässerten Salzes in 20 ccm Wasser zeigt $[\alpha]_D^{20}$: +1,96° (ALLEN, TOLLENS, *A.* **260**, 310). — $Ba(C_5H_9O_6)_2$. Tafeln (K., *B.* **19**, 3033). — Cadmiumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Überschichtung mit Alkohol, in seideglänzenden Nadeln gefällt (BAUER, *J. pr.* [2] **30**, 380).

Methylen-l-arabonsäure (?) $C_6H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$ s. Syst. No. 2890.

Tetraacetyl-l-arabonsäure-nitril $C_{13}H_{17}O_8N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CN$. *Darst.* Aus l-Arabinoseoxim (Bd. I, S. 864) durch Acetanhydrid und Natriumacetat bei kurzem Kochen. Scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser aus (WOHL, *B.* **32**, 3667). — Krystalle (aus Wasser). F: 117—118° (W., *B.* **26**, 744). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W., *B.* **26**, 744). — Liefert mit Silberoxyd und ganz wenig Ammoniak in Methylalkohol bei 35° in geringer Menge Triacetyl-l-erythrose (Bd. II, S. 157), mit Silberoxyd und viel Ammoniak in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur l-Erythrose-bisacetamid (Bd. II, S. 180) (W., *B.* **32**, 3668, 3669).

γ) ***dl-Arabonsäure*** (Formel I + Formel II, s. S. 473).

$Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$. *B.* Das inaktive Salz krystallisiert bei der Vereinigung gleicher Mengen der beiden aktiven Komponenten in wäßr. Lösung (RUFF, *B.* **32**, 557). 1 Tl. löst sich bei 12° in 34,09, bei 40° in 10,1 Tln. Wasser. Die Löslichkeit verändert sich nicht durch Zugabe des l-arabonsauren Calciums (1 Tl. der Mischung löst sich bei 12° in 34,05 Tln. Wasser).

c) ***Xylonsäuren*** $C_5H_{10}O_6$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \text{ und II. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***d-Xylonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I).

$Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O$. *B.* Aus d-Xylose durch Oxydation mit Brom und Neutralisation mit Cadmiumcarbonat (FISCHER, RUFF, *B.* **33**, 2145). — Schwer löslich in Wasser.

β) ***l-Xylonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Durch Oxydation von l-Xylose mit Brom in Wasser (BERTRAND, *Bl.* [3] **5**, 556; ALLEN, TOLLENS, *A.* **260**, 307), mit Jod in Boraxlösung (ROMIJN, *Fr.* **36**, 355) oder mittels Sorbosebacteriums (BERTRAND, *C. r.* **127**, 124; *Bl.* [3] **19**, 1001; *A. ch.* [8] **3**, 271). Bei 4-stündigem Erhitzen von 1 Tl. d-Lyxonsäurelacton (Syst. No. 2548) mit 1 Tl. Pyridin und 10 Tln. Wasser auf 135° im verschlossenen Gefäß (FISCHER, BROMBERG, *B.* **29**, 584). — *Darst.* Durch Oxydation von 1 Tl. l-Xylose mit 1—2 Tln. Brom in Wasser und Isolierung in Form von „Cadmiumxylonobromid" $Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O$ (s. u.) (BERTRAND, *Bl.* [3] **5**, 556; **15**, 593; CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 175) oder in Form der Dibenzal-Verbindung (Syst. No. 3015) (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 306). Als Ausgangsmaterial verwendet man zweckmäßig die Mutterlaugen von der Darstellung der l-Xylose (BE., *Bl.* [3] **15**, 593). — Aus dem „Cadmiumxylonobromid" (s. u.) wird die l-Xylonsäure durch Fällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff, des Broms mit Bleicarbonat und Silberhydroxyd, des überschüssigen Bleis und Silbers mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt (BE., *Bl.* [3] **15**, 594).

Sirup, der leicht in das l-Xylonsäurelacton (Syst. No. 2548) übergeht (C., T.). Löst man 0,4315 g wasserfreies l-xylonsaures Strontium in Wasser zu 10,0234 ccm und versetzt mit der berechneten Menge (0,3 ccm) konzentrierter Salzsäure, so zeigt die Lösung anfangs Drehung nach links, die allmählich abnimmt, nach 4 Stunden verschwindet, dann in eine Rechtsdrehung übergeht und bei $[\alpha]_D$: +17,48° konstant wird (A., T.). Löst man 1,5 g „Cadmiumxylonobromid" (s. u.) in Normalsalzsäure zu 30 ccm, so ist in einem 3 dm-Rohr bei 19—20° 10 Minuten nach der Auflösung $\alpha = -0° 32'$, es nimmt allmählich infolge Lactonbildung das entgegengesetzte Vorzeichen an und erreicht nach 24 Stunden den konstanten Wert von +1° 14' (BERTRAND, *C. r.* **127**, 126; *Bl.* [3] **19**, 1002; *A. ch.* [8] **3**, 272). — Durch Oxydation des l-xylonsauren Calciums mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferriacetat bei 0° entsteht l-Threose (RUFF, KOHN, *B.* **34**, 1370). Beim Erhitzen von l-Xylonsäure in wäßr. Lösung mit Pyridin im verschlossenen Gefäß auf 135° entstehen d-Lyxonsäure, Brenzschleimsäure und andere Produkte (F., BROMBERG). Aus l-xylonsaurem Calcium, Formaldehyd und konz. Salzsäure erhält man Dimethylen-l-xylonsäure (CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 176).

Zum Nachweis der l-Xylonsäure eignet sich das „Cadmiumxylonobromid" (s. u.) (BE., *Bl.* [3] **5**, 556; **7**, 501). Zur Isolierung der l-Xylonsäure, mithin zum Nachweis von l-Xylose bei Anwesenheit von Eiweißkörpern, eignen sich besonders das Brucin- und Cinchonin-Salz (NEUBERG, *B.* **35**, 1473; vgl. auch *B.* **35**, 1471). Xylonsäure wird — im Unterschied von Lyxonsäure — durch zweibasisches Bleiacetat auch beim Erwärmen nicht gefällt; ammoniakalischer Bleiessig erzeugt dagegen schon in der Kälte einen voluminösen flockigen Niederschlag (N., *B.* **35**, 1475).

$Ca(C_5H_9O_6)_2$. Amorph (A., T.). — $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 8^1/_2H_2O$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol amorph gefällt; bei mehrtägigem Stehen wandelt sich der Niederschlag in viereckige Plättchen um. Verliert an der Luft $2^1/_2H_2O$. Für die Lösung von 0,4315 g wasserfreiem Salz in 10,0234 ccm Wasser ist $[\alpha]_D$: +12,14° (A., T.). — $Zn(C_5H_9O_6)_2 + 3H_2O$. Nadeln (C., T.). — $Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdCl_2 + 2H_2O$ („Cadmiumxylonochlorid"). Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; bläht sich dabei stark auf; 10 ccm einer bei 22° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,5273 g (BE., *Bl.* [3] **5**, 557; **7**, 502). — $Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O$ („Cadmiumxylonobromid"). Prismatische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; bläht sich dabei ähnlich dem Quecksilberrhodanid („Pharaoschlangen") stark auf; kaum löslich in Alkohol; 10 ccm der bei 22° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,1456 g (BE., *Bl.* [3] **5**, 556; **7**, 501). 10,828 g der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigen Lösung enthalten 0,4044 g (BROWNE, TOLLENS, *B.* **35**, 1461). 1 Tl. Salz löst sich in 7,5—8 Tln. siedendem Wasser (BE., *Bl.* [3] **15**, 594). Für eine wäßr. Lösung von 0,605 g zu 20 ccm ist $[\alpha]_D$: +7,4° (BR., TO.). Gut geeignet zur Reinigung und Isolierung oder zum Nachweis der l-Xylonsäure, wie auch zum Nachweis der l-Xylose, besonders in Gegenwart der l-Arabinose (BE., *Bl.* [3] **5**, 556; **7**, 501; **15**, 592; vgl. WIDTSOE, *B.* **33**, 136 Anm.).

Eine Säure $C_5H_{10}O_6$, die vielleicht mit der l-Xylonsäure identisch ist, entsteht beim Hydrolysieren von Maltodextrinsäure A oder B (BROWN, MILLAR, *Soc.* **75**, 298), beim Hydrolysieren der Oxydationsprodukte von Maltose mit HgO (BR., M., *Soc.* **75**, 299) und beim

Hydrolysieren der Dextrinsäure (BR., M., *Soc.* **75**, 328). — Farbloser Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in 95%igem Alkohol. — $Ca(C_5H_9O_6)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylen-l-xylonsäure $C_7H_{10}O_6$ = $\begin{matrix} O\cdot CH_2\cdot O & O\cdot CH_2\cdot O \\ CH_2 - CH\cdot CH & -CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ s. Syst. No. 3015.

Tetraacetyl-l-xylonsäure-nitril $C_{13}H_{17}O_8N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von l-Xyloseoxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAQUENNE, *C. r.* **130**, 1403; *A. ch.* [7] **24**, 403). — Blättchen (aus Wasser). F: 81,5°. Sublimiert schon bei Wasserbadtemperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in warmem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Eindampfen mit Ammoniak l-Threose-bis-acetamid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (Bd. II, S. 180).

d) ***d-Lyxonsäure*** $C_5H_{10}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der d-Lyxose mit Brom (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3107). Bei 3½-stündigem Erhitzen von l-Xylonsäure in Wasser mit Pyridin in einem verschlossenen Gefäß auf 135° (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* **29**, 581). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das Lacton (Syst. No. 2548) über (E. F., B.; W., L.). Dieses lagert sich beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 135° teilweise in l-Xylonsäure um (E. F., B.); es gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung d-Lyxose (E. F., B.). Zur Isolierung der d-Lyxonsäure ist das Brucinsalz brauchbar (E. F., B.).

2. ***2-Methylol-butantriol-(1.2.3)-säure-(4), α.β.γ-Trioxy-β-[oxymethyl]-propan-α-carbonsäure, α.β.γ.γ'-Tetraoxy-isovaleriansäure, Apionsäure*** $C_5H_{10}O_6 = (HO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Aktive Form. *B.* Durch 12-stündige Einw. von 5 g Brom auf 3 g Apiose und 15 ccm Wasser bei 14°, Verjagen des überschüssigen Broms, Abkühlen der Flüssigkeit und Entfernen des Bromwasserstoffs durch Silbercarbonat (VONGERICHTEN, *A.* **321**, 78). — Farbloser Sirup. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxymethyl-weinsäure (s. S. 554) (V., FR. MÜLLER, *B.* **39**, 236). Geht durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Isovaleriansäure über (V.). — $Ca(C_5H_9O_6)_2$. Amorph (V.). $[\alpha]_D^{20}$: $-1,34°$ (in Wasser; c = 2,23) (V., M.). — $Sr(C_5H_9O_6)_2$. Krystallinisch (V.).

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_6$.

1. ***Hexantetrol-(2.3.4.5)-säuren-(1), α.β.γ.δ-Tetraoxy-pentan-α-carbonsäuren, α.β.γ.δ-Tetraoxy-n-capronsäuren, „normale Methylpentonsäuren"*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2H$.

a) ***Rhamnonsäure, „Isodulcitonsäure"*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$.

Zur Konfiguration vgl. Bd. I, S. 870 Anm. — *Darst.* Durch Oxydation von Rhamnose in wäßriger Lösung mit Brom (WILL, PETERS, *B.* **21**, 1813; **22**, 1703; RAÝMAN, *B.* **21**, 2048; SCHNELLE, TOLLENS, *A.* **271**, 68; E. FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1962; RUFF, KOHN, *B.* **35**, 2362). — Die freie Säure zerfällt in das Lacton (Syst. No. 2548) und Wasser (SCH., T.). — Löst man 5 g krystallisiertes rhamnonsaures Strontium mit Salzsäure zu 50 ccm, so beträgt 10 Minuten nach der Lösung $[\alpha]_D^{20,3}$: $-7,67°$; infolge der sofort einsetzenden Lactonbildung wird die Drehung immer größer (SCH., T.). — Beim Erhitzen von Rhamnonsäure in wäßr. Lösung mit Pyridin im Autoklaven auf 150—155° entsteht Isorhamnonsäure (s. u.) (E. F., H.). Rhamnonsäure liefert bei der Oxydation ihres Calciumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat „Methyltetrose" (Bd. I, S. 856) (R., K.). Reduziert Silberlösungen mit Spiegelbildung (RAÝMAN, *B.* **21**, 2049). Bildet ein gut krystallisierendes Brucinsalz (E. F., H.). — $NH_4C_6H_{11}O_6$. Krystallinisch (SCH., T.). — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Krystallinische Masse (aus Wasser + 96%igem Alkohol oder aus 80%igem Alkohol + Äther) (R., K.). — $Sr(C_6H_{11}O_6)_2 + 7\frac{1}{2}$ (?) H_2O. Mikroskopische Krystalle (aus Wasser) (SCH., T.). — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Amorph (W., P.).

Methylen-rhamnonsäure $C_7H_{12}O_6$ s. Syst. No. 2890.

Tetraacetyl-rhamnonsäure-nitril $C_{14}H_{19}O_8N = CH_3\cdot[CH\cdot(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CN$. *B.* Aus Rhamnoseoxim (Bd. I, S. 875), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* **29**, 1380). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 69—70°. Außerordentlich leicht löslich in

warmem absolutem Alkohol, recht leicht in heißem Wasser, Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in Petroläther. — Mit ammoniakalischer Silberoxydlösung entsteht Methyltetrose-bis-diacetamid (Bd. II, S. 180). Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht „Methyltetrose" (Bd. I, S. 856).

b) ***Isorhodeonsäure und Isorhamnonsäure*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{I. } CH_3\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H \text{ und II. } CH_3\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H.$$

Zur Konfiguration vgl. Bd. I, S. 875 Anm.

α) ***Isorhodeonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Aus Isorhodeose [angewandt in Form der „rohen" sirupösen Rhodeose, die ein Gemisch der d-Glykose, Rhodeose und Isorhodeose darstellt (VOTOČEK, *C.* **1904** I, 581)] durch Oxydation mit Brom (VOTOČEK, *Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen*, **27**, 16; *C.* **1902** II, 1361). — Zäher Sirup, der beim Eindampfen einer wäßr. Lösung der aus dem Bariumsalz erhaltenen freien Säure zurückbleibt und zum Teil aus dieser Säure, zum Teil aus deren Lacton besteht. Löst man 1,28 g dieses Sirups in Wasser zu 100 ccm, so ist $[\alpha]_D$: annähernd $+16^0$. — Liefert mit Salpetersäure Trioxyglutarsäure. Geht schwer in ihr Lacton über. — $KC_6H_{11}O_6$ (bei 100°). — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + xH_2O$. Amorpher Niederschlag. Außerordentlich leicht löslich in Wasser.

β) ***Isorhamnonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Man erhitzt das Rhamnonsäurelacton (Syst. No. 2548) mit Wasser und Pyridin 3 Stunden im Autoklaven auf 150—155° und isoliert die Isorhamnonsäure in Form ihres Brucinsalzes (E. FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1963). — Beim Eindampfen der Lösung entsteht das Lacton (Syst. No. 2548). Letzteres gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) Xylotrioxyglutarsäure (s. S. 553), bei der Reduktion mit Natriumamalgam Isorhamnose.

c) ***Fuconsäure und Rhodeonsäure*** $C_6H_{12}O_6$ =

$$\text{III. } CH_3\cdot CH(OH)\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \text{ und IV. } CH_3\cdot CH(OH)\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***Fuconsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel III). *B.* Durch Oxydation der Fucose mit Brom (MÜTHER, TOLLENS, *B.* **37**, 308). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht das Lacton (Syst. No. 2548). — $KC_6H_{11}O_6 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$. Schwer lösliche Nädelchen. — $Sr(C_6H_{11}O_6)_2$. Viereckige Täfelchen, schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2$. Täfelchen. Die bei 15° gesättigte wäßr. Lösung enthält 0,53% ihres Gewichtes an Salz.

β) ***Rhodeonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel IV, enantiostereoisomer mit Fuconsäure). *B.* Aus Rhodeose durch Oxydation mit Brom (VOTOČEK, *Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen*, **27**, 16; *C.* **1902** II, 1361). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in ihr Lacton (Syst. No. 2548) über. Dieses wird durch Natriumamalgam zu Rhodeose reduziert. — $KC_6H_{11}O_6 + 1^1/_2H_2O$ (aus Alkohol). Mikroskopische Prismen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2$. *B.* Durch Fällen der heiß gesättigten wäßr. Lösung mit Alkohol. Krystalle. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + H_2O$. *B.* Durch Fällen der heiß gesättigten, erkalteten wäßr. Lösung mit Alkohol. Schüppchen. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. *B.* Durch Einengen der wäßr. Lösung im Vakuum. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.

2. ***Hexantetrol-(2.4.5.6)-säure-(1), α.γ.δ.ε-Tetraoxy-pentan-α-carbonsäure, α.γ.δ.ε-Tetraoxy-n-capronsäure, Metasaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KILIANI, LOEFFLER, *B.* **38**, 2667. — *B.* Entsteht neben Parasaccharinsäure, Milchsäure und anderen Produkten bei der Einw. von Kalk auf Milchzucker oder d-Galaktose; im ersten Falle entsteht auch viel Isosaccharinsäure (KILIANI, *B.* **16**, 2625; **18**, 642; **41**, 160; K., SANDA, *B.* **26**, 1650; K., NAEGELL, *B.* **35**, 3529; K., LOEFFLER, *B.* **37**, 1196). Zum Mechanismus der Bildung vgl.: WINDAUS, *Ch. Z.* **29**, 564; NEF, *A.* **357**, 301. — *Darst.* Aus Milchzucker in wäßr. Lösung durch Einw. von Kalk, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann im siedenden Wasserbade (K., *B.* **42**, 3903). — Die freie Säure scheint nicht zu existieren; beim Versetzen des Calciumsalzes mit Oxalsäure erhält man das Lacton „Metasaccharin" (Syst. No. 2548) (K., *B.* **16**, 2626). Optisches Drehungsvermögen: K., S., *B.* **26**, 1653. — Gibt in wäßr. Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat „Metasaccharopentose" $C_5H_{10}O_4$ (Bd. I, S. 857) (K., NAEGELL, *B.* **35**, 3529; K., LOEFFLER, *B.* **38**, 2669). Bei der Oxydation des Metasaccharins

mit Salpetersäure entsteht Metasaccharonsäure $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (s. S. 554) (K., *B.* **18**, 644; K., L., *B.* **38**, 2668 Anm. 1). Das Metasaccharin liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor das Lacton der γ-Oxy-n-capronsäure (K., *B.* **18**, 642). — $Cu(C_6H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. Grüne Warzen, aus mikroskopischen Blättchen bestehend (K., *B.* **16**, 2628). Zersetzt sich bei 110°. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser) (K., *B.* **16**, 2625). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 120—130°. — $Sr(C_6H_{11}O_6)_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (K., L., *B.* **37**, 1199). — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Prismen bezw. Nadeln (K., S.). Erweicht bei 85°. In heißem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem.

3. ***Hexantetrolsäure mit unsicherer Stellung der Hydroxyle*** $C_6H_{12}O_6$, vielleicht $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_3\cdot CO_2H$.

Chlorhexantetrolsäureamid, Galaktonsäureamid-monochlorhydrin, („Chlorgalaktonsäureamid") $C_6H_{12}O_5NCl$, vielleicht $HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot [CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das aus Galaktonsäurelacton und Acetylchlorid erhältliche Lacton $C_{12}H_{15}O_8Cl$ (vielleicht $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH\cdot [CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]_2\cdot CO\cdot O$) (Syst. No. 2548) wird bei 8—10° mit absolut-alkoholischem Ammoniak behandelt (RUFF, FRANZ, *B.* **35**, 945). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 194,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, in Eisessig und absolutem Alkohol, fast unlöslich in Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: +71,43° (0,3207 g Substanz in 24 g Wasser). — Wird durch längeres Kochen mit Cadmiumcarbonat und der 100-fachen Menge Wasser zu Galaktonsäure verseift. Wird durch heiße verdünnte Salpetersäure zu Schleimsäure oxydiert. Liefert bei der Einw. von flüssigem Ammoniak eine Verbindung $C_6H_{11}O_5N$ (s. u.), neben anderen Produkten.

Verbindung $C_6H_{11}O_5N$. *B.* Durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf Galaktonsäureamid-monochlorhydrin bei 80°; daneben entsteht ein in heißem Wasser unlösliches Produkt (RUFF, FRANZ, *B.* **35**, 946). — Krystallinisches Pulver (aus heißem Wasser). Beginnt bei 210° sich zu zersetzen, schmilzt bei 227°. Unlöslich in organischen Mitteln, schwer löslich in heißem Wasser.

4. ***2-Methyl-pentantetrol-(2.3.4.5)-säure-(1), β.γ.δ.ε-Tetraoxy-pentan-β-carbonsäure, Glykosaccharinsäure, „Saccharinsäure"*** $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Kalk und Wasser auf d-Glykose und besonders auf d-Fructose (PÉLIGOT, *C. r.* **89**, 918; *B.* **13**, 196; *C. r.* **90**, 1141; *B.* **13**, 1364). Zur Bildung aus Mannose vgl. LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **14**, 212 Anm. 2. Zum Mechanismus der Bildung vgl.: KILIANI, *B.* **17**, 1302 Anm.; **41**, 469; WINDAUS, *Ch. Z.* **29**, 564; NEF, *A.* **357**, 307. — *Darst.* Man kocht 1 Tl. käuflichen Stärkezucker (s. Bd. I, S. 880) mit 7—8 Tln. Wasser und viel überschüssigem, frisch bereitetem Kalkhydrat so lange, bis sich Calciumsalze abscheiden, filtriert, sättigt das Filtrat mit Kohlensäure und kocht auf; aus der abermals filtrierten Lösung fällt man den Kalk genau durch Oxalsäure aus und verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade zum Sirup (SCHEIBLER, *B.* **13**, 2213). Man versetzt eine kalte Lösung von 1 kg invertiertem Rohrzucker in 9 Liter Wasser mit 100 g und nach 14 Tagen nochmals mit 400 g pulverisiertem Kalkhydrat und läßt das Gemisch 1—2 Monate stehen, bis die Lösung alkalische Kupferlösung nur schwach reduziert; dann wird filtriert, das Filtrat mit Kohlensäure behandelt, der Rest des gelösten Kalks durch Oxalsäure genau ausgefällt und die Lösung der freien Säure nicht ganz bis zur Sirupkonsistenz eingedampft (KILIANI, *B.* **15**, 2954). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht schon in der Kälte langsam, beim Erwärmen zwar rasch, aber auch nicht vollständig, in das Lacton „Saccharin" (Syst. No. 2548) über (K., *B.* **15**, 2954). — Das Saccharin liefert beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure (K., *B.* **15**, 701), bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure Oxalsäure und Saccharon (Syst. No 2625) (K., *A.* **218**, 363), bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Kohlendioxyd und Essigsäure (K., *B.* **15**, 702); 1 g Saccharin verbraucht 4,6 g $KMnO_4$ (PÉLIGOT, *C. r.* **90**, 1142; *J.* **1880**, 1025). Es reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (P.). Beim Kochen des Saccharins mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen das Lacton der γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2459) (K., *A.* **218**, 371) und Methylpropylessigsäure (LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* **16**, 1821). Beim Erhitzen von Saccharin mit Kali auf 205—220° entstehen Ameisensäure und Milchsäure (HERRMANN, TOLLENS, *B.* **18**, 1335). Saccharin bildet mit Jodkaliumlösung und Natronlauge Jodoform (H., T.).

Ammoniumsalz. Sehr leicht lösliche Krystalle (SCH., *B.* **13**, 2216). — $NaC_6H_{11}O_6$. Weißes Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: —5,71° (in Wasser, c = 5,34) (RIMBACH, HEITEN, *A.* **359**, 329); $[\alpha]_D$: —6,2° (6,6 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung) (VAN EKENSTEIN, JORISSEN, REICHER,

Ph. Ch. **21**, 384); Drehungsvermögen für verschiedene Lichtarten, Konzentrationen und Temperaturen: R., H. — $KC_6H_{11}O_6$. Monoklin-prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 379; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 459). Erweicht bei 120—130° (teilweise Zers.) (K.). $[\alpha]_D^{20}$: —5,54° (in Wasser, c = 10,02). Drehungsvermögen für verschiedene Lichtarten, Konzentrationen, Temperaturen: R., H., *A.* **359**, 330. — $RbC_6H_{11}O_6$. Monokline (FOCK, *A.* **359**, 328) Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: —3,71° (in Wasser, c = 8,00); Drehungsvermögen für verschiedene Lichtarten und Konzentrationen: R., H., *A.* **359**, 330. — $Cu(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Blaue Warzen, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren und grüne Farbe annehmen. Schmilzt bei starkem Erhitzen unter Zersetzung (K., *B.* **15**, 2956). — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Gummiartig (K., *B.* **15**, 2956). — $Zn(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Amorph. Verglimmt beim Erhitzen ruhig ohne zu schmelzen (K., *B.* **15**, 2956).

5. ***2-Methylol-pentantriol-(2.4.5)-säure-(1), α.β.δ.ε-Tetraoxy-pentan-β-carbonsäure, Maltosaccharinsäure (Isosaccharinsäure)*** $C_6H_{12}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen eines mit Kalk gesättigten Malzauszuges bei 20° (CUISINIER, *Bl.* [2] **38**, 512). Aus Milchzucker in wäßriger Lösung durch sehr lange Einwirkung von Kalk bei gewöhnlicher Temperatur (C.; KILIANI, *B.* **16**, 2625; **18**, 631; **41**, 160; K., LOEFFLER, *B.* **37**, 1197) oder durch kürzere Einwirkung bei Temperatursteigerung (2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur, dann 10 Stdn bei 100°) (K., *B.* **42**, 3903); daneben entstehen Meta- und Parasaccharinsäure und Milchsäure (K., *B.* **16**, 2625; K., L., *B.* **37**, 1196; K., *B.* **41**, 161; **42**, 3903). In geringer Menge aus d-Glykose (K., *B.* **41**, 165, 469) und d-Fructose durch Kalk in Wasser (K., *B.* **41**, 469). Zum Mechanismus der Bildung aus Hexosen vgl.: WINDAUS, *Ch. Z.* **29**, 564; NEF, *A.* **357**, 305; dagegen aber K., *B.* **41**, 158, 166, 469. Isosaccharinsäure entsteht neben Cellulose und einer Dioxypropancarbonsäure (s. S. 399, No. 5) beim Kochen verschiedenartig bereiteter Oxycellulosen mit Kalkwasser (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2596; MURUMOW, SACK, TOLLENS, *B.* **34**, 1429). Neben amorphen Calciumsalzen beim Kochen von Hydrocellulose mit Kalkwasser (MU., TOL., *B.* **34**, 1433). — *Darst.* aus Milchzucker und Kalkwasser: KILIANI, *B.* **42**, 3903.

Aus den wäßr. Lösungen von Isosaccharinsäure scheidet sich beim Eindampfen das Lacton „Isosaccharin" (Syst. No. 2548) aus (C.; K., *B.* **18**, 632). — Füllt man 4,298 g isosaccharinsaures Calcium mit Wasser und der für das Calcium berechneten Menge Oxalsäure zu 100 ccm auf, erwärmt ca. $^3/_4$ Stunden in einem mit langem Steigrohr versehenen Kolben im Wasserbade und filtriert, so ist für die wäßr. Lösung der freien Isosaccharinsäure $[\alpha]_D$: +44,5° (v. F., T.). — Bei der Oxydation von isosaccharinsaurem Blei mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat entsteht Pentantriol-(1.4.5)-on-(2) (Bd. I, S. 857) (RUFF, MEUSSER, FRANZ, *B.* **35**, 2367). Isosaccharinsaures Calcium (resp. das Isosaccharin) wird durch konz. Salpetersäure zu Oxalsäure (resp. Glykolsäure) und α.γ-Dioxy-propan-α.α.γ-tricarbonsäure oxydiert (KILIANI, *B.* **18**, 638; K., HEROLD, *B.* **38**, 2672; K., MATTHES, *B.* **40**, 1238). Isosaccharin reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (C.). Beim Kochen von Isosaccharin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen Methylpropylessigsäure, das Lacton $C_6H_{10}O_2$ der γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Ring zwischen CH und O), ein isomeres mit Wasserdampf nicht flüchtiges Lacton $C_6H_{10}O_2$ $\left[= CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{<}{CH_2 \atop CO}{>}O\ (?)\right]$ [Blättchen; F: 137°; in Wasser, Alkohol, Äther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich], welches mit Barytwasser in ein krystallinisches Bariumsalz $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ verwandelt wird, und eine nur in konz. Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure unverändert lösliche Verbindung $(C_6H_8O_2)_x$ (?) (K., *B.* **18**, 632). Isosaccharinsäure bildet ein charakteristisches Chininsalz (K., L., *B.* **37**, 1202). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —6,1° (6,0 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung) (VAN EKENSTEIN, JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* **21**, 384).

Kaliumsalz. $[\alpha]_D$: —6,2° (5,9 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung) (v. E., J., R.). — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Nädelchen (K., *B.* **16**, 2626 Anm. 2). 100 Tle. heißes Wasser lösen 1,19 Tle. (v. F., T.; vgl. C.). — Strontiumsalz. Stark glänzende Säulchen (aus Wasser + Alkohol) ohne Krystallwasser (K., EISENLOHR, *B.* **42**, 2605 Anm.).

6. ***3-Methylsäure-pentantetrol-(1.2.3.5), α.β.γ.ε-Tetraoxy-pentan-γ-carbonsäure, Parasaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl.: KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 1200. — *B.* Entsteht neben Metasaccharinsäure und Milchsäure bei der Einw. von Kalk auf d-Galaktose (K., SANDA, *B.* **26**, 1651; K., NAEGELL, *B.* **35**, 3530; WINDAUS, *Ch. Z.* **29**, 564; NEF, *A.* **357**, 307). Dieselben Produkte neben viel Isosaccharinsäure entstehen bei der Einw. von Kalk auf Milchzucker (K., L., *B.* **37**, 1197; K., *B.* **41**, 160). — *Darst.* Aus Milchzucker in wäßr. Lösung durch Einw.

von Kalk, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann im siedenden Wasserbade (K., *B.* **42**, 3903). — Optisches Drehungsvermögen: K., S., *B.* **26**, 1653. — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von Parasaccharinsäure entsteht das Lacton „Parasaccharin" (Syst. No. 2548) (K., L., *B.* **37**, 1199). Bei der Oxydation von parasaccharinsaurem Barium mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat entsteht „Metasaccharopentose" $C_5H_{10}O_4$ (Bd. I, S. 857) (K., L., *B.* **37**, 1200; vgl. K., *B.* **41**, 121). Parasaccharinsaures Barium wird bei 10-stündigem Erwärmen mit 3 Tln. konzentrierter Salpetersäure (D: 1,39) auf 35° zu Oxycitronensäure oxydiert (K., L., *B.* **37**, 3614); durch Einw. verdünnter Salpetersäure (D: 1,2) auf Parasaccharin bei 45—55° entsteht wenig Oxalsäure und als Hauptprodukt das Lacton der Parasaccharonsäure (s. S. 555) (Parasaccharon, Syst. No. 2625) (K., NAE., *B.* **35**, 3533; K., L., *B.* **37**, 3613). Bei der Oxydation des Parasaccharins durch Silberoxyd entstehen nur Kohlendioxyd und Glykolsäure neben geringen Mengen einer Säure, deren Calciumsalz in farblosen Täfelchen gut krystallisiert (K., S.). Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Parasaccharin zu α-Äthyl-butyrolacton reduziert (K., S.). — Calciumsalz. Krystallisiert äußerst schwer (K., S.). — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Gleicht ganz dem Bariumsalz der Metasaccharinsäure (K., S.).

7. ***2.2-Dimethylol-butandiol-(1.3)-säure-(4), β.β-Bis-[oxymethyl]-α.γ-dioxy-propan-α-carbonsäure*** $C_6H_{12}O_6 = (HO\cdot CH_2)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-stündigem Erhitzen von 27 g Brenztraubensäure mit 90 g 40%iger Formaldehydlösung in 1200 g Wasser und 70 g in 250 ccm Wasser gelöschtem Kalk auf kochendem Wasserbade (HOSAEUS, *A.* **276**, 80). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht das Lacton (Syst. No. 2548). — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Krystallinisch.

8. ***Antiaronsäure*** $C_6H_{12}O_6$. *Darst.* Entsteht bei 1½-stündigem Stehen von 1 Tl. Antiarose in 5 Tln. Wasser mit 2 Tln. Brom; man gießt das Gemisch in eine Schale, entfernt den Bromwasserstoff durch Silberoxyd und verdunstet das Filtrat vom AgBr im Vakuum (KILIANI, *Ar.* **234**, 449). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das Lacton (Syst. No. 2548) über. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in Gallertklumpen gefällt.

3. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_6$.

1. ***Heptantetrol-(2.4.5.6)-säure-(1), α.γ.δ.ε-Tetraoxy-hexan-α-carbonsäure, Digitoxosecarbonsäure*** $C_7H_{14}O_6 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KILIANI, *B.* **38**, 4040. — *B.* Aus dem durch Blausäure aus Digitoxose entstehenden Nitril durch Verseifung mit Baryt (K., *B.* **31**, 2456). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das Lacton (Syst. No. 2548) über. — $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$. Schmilzt beim Erhitzen und bläht sich auf.

2. ***Heptantetrol-(2.4.6.7)-säure-(1), α.γ.ε.ζ-Tetraoxy-hexan-α-carbonsäure*** $C_7H_{14}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von 30 g des Oxyds $CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ (?) (mit O-Brücke zwischen den endständigen CH_2) (Syst. No. 2414) (aus Diallylcarbinol) in 60 g Wasser mit 26 g Salpetersäure (spez. Gew.: 1,43) (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **41**, 71). — Dickes Öl. Löslich in Wasser und Äther. — $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$. Gummiartig. Schmilzt bei 100°. — $CaC_7H_{12}O_6$ (bei 100°).

3. ***Heptantetrol-(3.4.5.6 oder 2.3.4.6)-säure-(1), β.γ.δ.ε- oder α.β.γ.ε-Tetraoxy-hexan-α-carbonsäure, Digitalonsäure*** $C_7H_{14}O_6 = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KILIANI, *B.* **38**, 3621. — *B.* Entsteht neben d-Glykonsäure beim Behandeln des Zuckers aus Digitalin mit Brom (K., *Ar.* **230**, 256; *B.* **25**, 2117; **42**, 2611). — Beim Verdampfen der wäßr. Lösung hinterbleibt das Lacton (Syst. No. 2548) (K., *Ar.* **230**, 256). — Das Lacton reduziert alkalische Kupferlösung nicht (K., *B.* **25**, 2117), gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser Essigsäure (K., *B.* **25**, 2117), mit Salpetersäure (D: 1,4) α.β.β'-Trioxy-adipinsäure (s. S. 554, No. 1a) (K., *B.* **38**, 3621). Es gibt mit Phenylhydrazin in absolutem Alkohol ein krystallinisches, bei 174° schmelzendes Phenylhydrazid (K., *B.* **42**, 2611). — $AgC_7H_{13}O_6$. Mikroskopische Nadeln (K., *Ar.* **230**, 257). — $Ca(C_7H_{13}O_6)_2$. Verglimmt beim Erhitzen ohne zu schmelzen (K., *B.* **31**, 2460).

4. 4-Methylsäure-heptantetrol-(1.2.6.7), α.β.ζ.η-Tetraoxy-heptan-δ-carbonsäure, γ.δ.γ'.δ'-Tetraoxy-dipropylessigsäure $C_8H_{16}O_6$ = [HO·CH_2·CH(OH)·CH_2]$_2$CH·CO_2H. *B.* Beim Erhitzen des Lactons CH_2Br·CH·CH_2·CH·CH_2·CHBr·CH_2Br (O——CO) (Syst. No. 2459) mit Barytwasser (FITTIG, HJELT, *A.* **216**, 77). Das Bariumsalz der Bis-[β.γ-dioxy-propyl]-malonsäure (S. 586) liefert beim Erwärmen der wäßr. Lösung das Lacton HO·CH_2·CH(OH)·CH_2·CH·CH_2·CH·CH_2·OH (CO——O) (Syst. No. 2548); dieses wird durch Barytwasser in γ.δ.γ'.δ'-Tetraoxy-dipropylessigsäure aufgespalten (F., H., *A.* **216**, 66). — Geht beim Erhitzen der wäßr. Lösung in ihr Lacton über. — Ba($C_8H_{15}O_6$)$_2$. Amorph.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_6$.

1. ***Octadecantetrol-(9.10.12.13)-säure-(1), ϑ.ι.λ.μ-Tetraoxy-heptadecan-α-carbonsäure, ϑ.ι.λ.μ-Tetraoxy-stearinsäure, Sativinsäure*** $C_{18}H_{36}O_6$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH(OH)·CH(OH)·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·[CH_2]$_7$·CO_2H. Zur Konstitution vgl. GOLDSOBEL, Ж. **38**, 907; *Ch. Z.* **30**, 825. — *B.* Bei der Oxydation der Leinölsäure durch $KMnO_4$ in verdünnter alkalischer Lösung (BAUER, HAZURA, *M.* **7**, 224; HAZURA, FRIEDREICH, *M.* **8**, 159; REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **41**, 541). — *Darst.* Man neutralisiert 200 g Leinölsäure mit 40 g Ätzkali, löst in 12 Liter Wasser, versetzt die Lösung bei 0° allmählich mit einer Lösung von 200 g $KMnO_4$ in 8 Liter Wasser, läßt 20 Stunden stehen, fällt dann die aufgekochte und filtrierte Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, wäscht den gebildeten Niederschlag mit Äther und krystallisiert ihn aus Alkohol um (R.). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 173° (HAZURA, *M.* **9**, 187, 202; vgl. G.). Löslich in Eisessig; schwer löslich in Alkohol; löslich in 2000 Tln. siedendem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (B., H.). — Gibt bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$ (HAZURA, *M.* **8**, 261), Capronsäure, Malonsäure (?) und Oxalsäure (G.). Gibt bei der Reduktion durch Phosphortrijodid und Wasser eine Jodstearinsäure und bei weiterer Reduktion durch Zink und Salzsäure Stearinsäure (HAZURA, *M.* **8**, 152; **9**, 188; R.). — $NaC_{18}H_{35}O_6$ + H_2O. Glänzende Blättchen (B., H.). — $KC_{18}H_{35}O_6$ + $^1/_2H_2O$. Glänzende Blättchen (B., H.). — $AgC_{18}H_{35}O_6$ (R.). — Ba($C_{18}H_{35}O_6$)$_2$. Flockiger Niederschlag (B., H.).

Tetraacetylsativinsäure $C_{26}H_{44}O_{10}$ = CH_3·[CH_2]$_4$·[CH·(O·CO·CH_3)]$_2$·CH_2·[CH·(O·CO·CH_3)]$_2$·[CH_2]$_7$·CO_2H. *B.* Durch Kochen von Sativinsäure mit Essigsäureanhydrid (HAZURA, *M.* **8**, 154). — Gelbes dickflüssiges Öl. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform.

2 ***Tetraoxystearinsäure mit unbekannter Stellung der Hydroxyle*** $C_{18}H_{36}O_6$ (vgl. No. 3). *B.* Bei der Oxydation des Gemisches der Fettsäuren des Leberfettes mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung (HARTLEY, *C.* **1909** II, 922). — F: 175°. Löslich in heißem Wasser, 70%igem Alkohol, unlöslich in Petroläther und Äther.

3 ***Tetraoxystearinsäure mit unbekannter Stellung der Hydroxyle*** $C_{18}H_{36}O_6$ (vgl. No. 2). *B.* Bei der Oxydation des Gemisches der Fettsäuren des Leberfettes mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung (HARTLEY, *C.* **1909** II, 922). — F: unterhalb 160°. Löslich in heißem Wasser und 70%igem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_4H_6O_6$.

1. ***Butandiol-(2.3)-disäuren, α.β-Dioxy-äthan-α.β-dicarbonsäuren, α.α'-Dioxy-bernsteinsäuren, Weinsäuren*** $C_4H_6O_6$ =

I. HO_2C·C(OH)(H) — C(H)(OH)·CO_2H und II. HO_2C·C(H)(OH) — C(OH)(H)·CO_2H und III. HO_2C·C(OH)(H) — C(OH)(H)·CO_2H.

(Strukturformeln: I. oben OH, H; unten H, OH — II. oben H, OH; unten OH, H — III. oben OH, OH; unten H, H.)

a) ***Rechtsdrehende Weinsäure, Rechtsweinsäure, d-Weinsäure,*** gewöhnlich ***„Weinsäure"*** schlechthin genannt (Acidum tartaricum) $C_4H_6O_6$ = HO_2C·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H (Konfiguration — in Beziehung zu den Konfigurationsformeln der Zuckerarten — entsprechend Formel I; s. E. FISCHER, *B.* **29**, 1377).

Geschichtliches. d-Weinsäure ist in Form ihres sauren Kaliumsalzes („tartarus", „Weinstein") schon seit dem Altertum bekannt. Die freie Säure („Weinsteinsäure") wurde 1769 von SCHEELE durch Zersetzung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt. Ausführlichere Angaben über Geschichte der Weinsäure und ihrer Salze s. bei KOPP, Geschichte der Chemie, Tl. IV [Braunschweig 1847], S. 347.

Vorkommen der Weinsäure.

d-Weinsäure ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet und findet sich in den Pflanzen teils frei, teils an Kalium, Calcium oder Magnesium gebunden. Eine Reihe von älteren Angaben über Vorkommen ist jedoch in neuerer Zeit bestritten worden (vgl. z. B. KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1849).

Im Weinstock: in den Ranken (HILGER, GROSS, *L. V. St.* **33**, 186), in den Blättern des Weinstocks [bis zu 2% als saures Kaliumsalz] (SCHUNCK, KNECHT, MARCHLEWSKI, *B.* **27**, 488) [bis zu 1,6% als freie Säure] (PETIT, *C. r.* **69**, 760; *B.* **6**, 1313), in den Trauben meist gebunden (über Bindung der Säuren im Wein vgl.: PAUL, GÜNTHER, *C.* **1906** I, 99; *C.* **1908** II, 1457; QUARTAROLI, *C.* **1907** II, 263, 1805; ASTRUC, MATROUX, *Bl.* [4] **3**, 840).

Weinsäure wurde ferner gefunden: im Preßsaft von Psalliota campestris (KOSTYTSCHEW, *H.* **65**, 381), in Cantharellus cibarius (FRITSCH, *Ar.* **227**, 219), im Birkenschwamm (WOLFF, *J.* **1853**, 562), in Polytrichum commune L. (TREFFNER, *Pharmazeut. Zeitschr. f. Rußland* **20**. 473), im isländischen Moos (BERZELIUS, *Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik* **7** [1813], 345). in Roccella tinctoria (v. ESENBECK, *Archiv des Apothekervereins im nördlichen Teutschland für die Pharmacie und ihre Hilfswissenschaften* **16** [Lemgo 1826], S. 143), in Lycopodium complanatum (AROSENIUS, vgl. BERZELIUS, Lehrbuch d. Chem., 1. Aufl., Bd. II, Abt. 2 [Dresden 1826], S. 678; JOH. FR. JOHN, Chem. Schriften, Bd. VI [Berlin 1827], S. 57; vgl. dagegen RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **53**, 419), im Saft der Zuckerhirse (WILEY, MAXWELL, *Am.* **12**, 216), in der Wurzel von Agropyrum repens (HERMBSTÄDT; vgl. LUDWIG, MÜLLER, *Ar.* **200**, 136), in den Früchten von Smilacina racemosa (ELDREDGE, LIDDLE, *Chem. N.* **95**, 182), in den Blättern von Agave americana L. (BUCHNER, KITTEL, *Buchners Repertorium d. Pharmazie*, **37** [1831], 228), in der Vanille (v. LEUTNER, *J.* **1871**, 815), im schwarzen Pfeffer (PELLETIER, *A. ch.* [2] **16**, 350), im Birkensaft (GEISELER, BRANDES, *Pharmazeut. Zentralbl.* **1837**, 677), in Chenopodium ambrosioides L. var. anthelminthicum Gray (BLEY, *Trommsdorfs Neues Journ. d. Pharmazie* **14**, Stück 2 [1827], 49), in unreifen Rüben (v. LIPPMANN, *B.* **24**, 3299), in den Rhizomen von Nuphar luteum und Nymphaea alba (GRÜNING, *Ar.* **220**. 594), in Aconitum Napellus L. (REINSCH, *Pharmazeut. Zentralbl.* **1837**, 383), in den Früchten von Caulophyllum thalictroides Michx. (STOCKTON, ELDREDGE, *Chem. N.* **98**, 191), in den Früchten von Mahonia aquifolium (DESSAIGNES, *J.* **1854**, 395), in Adlumia cirrhosa Raf. (SCHLOTTERBECK, WATKINS, *Am.* **25**, 600), im Hirtentäschelkraut (DAUBRAWA, *J.* **1854**. 659), in der Johannisbeere (WINDISCH, BOEHM, *Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **8**, 351; vgl. dagegen KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850), in der Stachelbeere (WINDISCH, BOEHM; vgl. dagegen KUNZ, ADAM), in der Rinde von Quillaja Saponaria Mol. (FLÜCKIGER, *J.* **1863**, 611), in den Vogelbeeren (LIEBIG, *A.* **5**, 141), in den Früchten von Pirus arbutifolia L. (REED, *Chem. N.* **99**, 303), in der Gartenerdbeere (CHAUVIN, JOULIN, CANU, *Monit. scientif.* **1908**, **449**; vgl. dagegen KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850), in der Himbeere (KAYSER, *Zeitschr. öffentl. Chemie* **1906**, 156, 191; CHAUV., JOUL., CAN.; vgl. dagegen KUNZ, *C.* **1905** II, 791), im Aprikosensaft (TRUCHON, MARTIN-CLAUDE, *C.* **1901** I, 965; vgl. dagegen KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850), in der Süßkirsche (CHAUV., JOUL., CAN.; vgl. dagegen KU., AD.), in den Früchten von Prunus spinosa L. (SCHREINER, *J.* **1856**, 691; vgl. dagegen WINDISCH, BOEHM, *Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **8**, 348, 351), in den Früchten von Acacia concinna D. C. (WEIL, *Ar.* **239**, 368), in den Tamarinden (SCHEELE, Nachgel. Briefe und Aufzeichnungen, herausgeg. von NORDENSKIÖLD [Stockholm 1892], S. 39, 40; VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **5**, 104; GORUP-BESANEZ, *A.* **69**, 369; MÜLLER, *Ar.* **221**, 42; ADAM, *C.* **1905** II, 1042; REMEAUD, *C.* **1906** I, 1843), in den Sennesblättern (LASSAIGNE, FENEULLE, *A. ch.* [2] **16**, 22; CASSELMANN, *Ar.* 133, 150), in der Rinde von Cassia speciosa Schrad. (PECKOLT, *Ar.* **184**, 41; *J.* **1868**, 811), in der Manna von Astragalus adscendens Boiss. et Hausk. und Astragalus florulentus B. et H. (LUDWIG, *Ar.* **193**, 36), in der Pelargonie (DESSAIGNES, *J.* **1854**, 395), im Saft von Pelargonium zonale L. (BRACONNOT, *A.* **8**, 238), in Euphorbia Peplus L. (DE VEVEY, *C.* **1908** II, 1109), in den Früchten des Gerbersumachs (DRAGENDORFF, Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten [Stuttgart 1898], S. 397), in der Rinde (CLOTHIER, HESCOTT, WENZELL, *Ar.* **222**, 430) und in der Wurzel (NAYLOR, CHAPLIN, *The Pharmaceutical Journ. and Transact.* [3] **20**, 273) von Evonymus atropurpurea Jacq., in den Früchten von Sapindus saponaria L. (GORUP-BESANEZ, *A.* **69**, 371), in den Beeren von Vitis silvestris L. (RIEGEL, *Ar.* **105**, 153; *J.* **1847/48**, 829), in den Blättern von Ampelopsis hederacea (GORUP-BESANEZ, *A.* **161**, 226), in den Lindenblüten (HERBERGER, *Pharmazeut. Zentralbl.* **1839**, 631), in der Wurzel von Hibiscus Sabdariffa L. in bedeutender Menge (DRAGENDORFF,

Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten [Stuttgart 1898], S. 425), in der Frucht des Sauregurkenbaumes Adansonia Gregorii v. Müll. (MILLARD, *J.* **1890**, 2207), in den Cacaobohnen (BOUSSINGAULT, *A. ch.* [5] **28**, 440; vgl. WEIGMANN in: KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. I [Berlin 1903], S. 1021), im Fruchtfleisch von Carica dodecaphylla Vell. (PECKOLT, *C.* **1903** II, 1337), in der Melone (PECKOLT, *J.* **1879**, 932), in den Früchten von Hippophae rhamnoides L. (WITTSTEIN, *Pharmazeut. Zentralblatt* **1838**, 437), in den Beeren von Myrciaria plicata costata Bg. (PECKOLT, *C.* **1903** II, 1336), in den Früchten von Psidium Guasava L., Psidium Araça Rad. und Psidium acutangulum Bg. (PE., *C.* **1903** II, 1336, 1337), im Fruchtsaft von Eugenia australis Wendl. (DE LUCA, UBALDINI, *J.* **1865**, 634), in den Blättern von Memecylon tinctorium Willd. (DRAGENDORFF, *J.* **1882**, 1174), in der Frucht von Aralia hispida (GILCHRIST, *Chem. N.* **99**, 211), in der Frucht von Cornus sericea L'Hérit. (STOCKTON, ELDREDGE, *Chem. N.* **98**, 191), in den Heidelbeeren (KAYSER, *J.* **1883**, 1408; vgl. dagegen KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850; WINDISCH, BOEHM, *Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **8**, 351), in den Blättern des Preißelbeerkrauts (KANGER, *C* **1903** II, 893), in der Preißelbeere (WINDISCH, BOEHM; vgl. dagegen KU., AD.), in den Blüten von Bassia oleracea (KLINGER, BUJARD, *J.* **1887**, 2303), im Fruchtfleisch von Achras Sapota L., von Sideroxylon crassipedicellatum Mart. u. Eichl. (PECKOLT, *C.* **1904** I, 594), im Milchsaft von Asclepias syriaca L. (SCHULTZ, *Pharmazeut. Zentralbl.* **1844**, 302), von Aegiphila obducta Vell. (PE., *C.* **1905** I, 388), in der Kartoffel (EINHOF, *Gehlens Neues allgemeines Journ. der Chemie* **4** [1805], 465; HERMBSTÄDTS Archiv der Agrikulturchemie, Bd. II [Berlin 1806], S. 14; vgl. dagegen MICHAELIS, *Pharmazeut. Zentralbl.* **1838**, 380), spurenweise in der Tomate (ALBAHARY, *C. r.* **145**, 131), im Ehrenpreis (Veronica officinalis) (ENZ, *C.* **1858**, 498), in den Blättern von Digitalis purpurea L. (HAASE, zitiert nach FECHNER, Resultate der bis jetzt unternommenen Pflanzenanalysen [Leipzig 1829], S. 66), in den Früchten von Randia dumetorum Lam (VOGTHERR, *Ar* **232**, 505, 507), in den Holunderbeeren (ENZ, *J.* **1859**, 588; vgl. dagegen KU., AD.), in den Beeren von Sambucus Ebulus (ENZ, *J.* **1859**, 571, 588), in den Beeren von Lonicera Xylosteum (ENZ, *J.* **1856**, 691), in den Früchten von Viburnum nudum (LOTT, *Chem. N.* **99**, 171), in der Gurke (STRAUCH, zitiert nach FECHNER, Resultate der bisher unternommenen Pflanzenanalysen [Leipzig 1829], S. 13), im Gänseblümchen (ENZ, *J.* **1870**, 886), in den Blütenständen von Ubiaea Schimperi (DRAGENDORFF, *Ar.* **212**, 121), in den Knollen von Helianthus tuberosus L. (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **25**, 373), spurenweise in den Blüten von Matricaria Chamomilla L. (HERBERGER, DAMUR, *Pharmazeut. Zentralbl.* **1833**, 464; FREUDENTHAL, *Berlinisches Jahrb. d. Pharmazie* **23** [1822], 313), in der Wurzel von Leontodon Taraxacum (HERMBSTÄDT; vgl. LUDWIG, MÜLLER, *Ar.* **200**, 136).

Bildung und Darstellung der Weinsäure.

B. Bei der Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* **113**, 1), neben Traubensäure (CARLET, *C. r.* **53**, 344; *J.* **1861**, 367; HORNEMANN, *J. pr.* [1] **89**, 287; *J.* **1863**, 381). Auch arabisches Gummi, Rohrzucker, Zuckersäure (HORNEMANN) und d-Sorbose (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 242) geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Weinsäure und Traubensäure, während aus Stärke und d-Glykose nach HORNEMANN nur Weinsäure entsteht (vgl. LIEBIG, *A.* **113**, 9; KILIANI, *A.* **205**, 175). Bei der Oxydation von d-Zuckersäure mit Permanganat in alkalischer Lösung bei 0° (E. FISCHER, CROSSLEY, *B.* **27**, 394). Bei 24-stündigem Erwärmen von „Methyltetrose" (Bd. I, S. 856) mit Salpetersäure auf 55—60° (E. FISCHER, *B.* **29**, 1382). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) auf d-Erythrit auf dem Wasserbade (MAQUENNE, BERTRAND, *C. r.* **132**, 1420). Durch Oxydation von Fumarsäure-mono-d-bornyl-ester mit Kaliumpermanganat und nachfolgende Verseifung des Oxydationsproduktes, neben Traubensäure (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **91**, 1227). Entsteht nach ZINNO (*C.* **1902** II, 343) durch Oxydation von Bernsteinsäure oder l-Äpfelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd oder von bernsteinsaurem Calcium mit Chlorkalk, ferner durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine gesättigte Lösung von glycerinsaurem Kalium unter einem Druck von 3 Atmosphären.

Darst. Als Rohmaterial für die Weinsäure-Fabrikation dient fast ausschließlich die Weinhefe, die sich nach vollendeter Gärung des Mostes als Bodensatz abscheidet, in geringerem Umfange auch der Weinstein, der sich beim Lagern des Weines in den Fässern absetzt. Der rohe Weinstein, ein Gemenge von Kaliumditartrat mit etwas Calciumtartrat, ist durch Farbstoffe und andere Beimengungen stark verunreinigt; man kocht ihn nach dem Umkrystallisieren mit Wasser und Kreide, wobei die Hälfte der Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht, fällt durch Zusatz von Chlorcalcium die gelöste Weinsäure ebenfalls als Calciumtartrat und zerlegt dieses mit Schwefelsäure (DESFOSSES, *Journ. de Pharmacie et des sciences accessoires* **15**, 613). Zur Gewinnung von Weinsäure aus Weinhefe kocht man letztere zunächst zur Unlöslichmachung schleimiger Bestandteile mit Wasser unter 4 Atm. (DIETRICH, SCHNITZER; zitiert nach HÖLBLING, *Mitt. des K. K. Technolog. Gewerbemuseums Wien* **1896**, 139) oder erhitzt sie für sich auf 140—145° (DIET., SCHN., D. R. P. 1758; *J.*

1878, 1136), extrahiert dann durch längeres Rühren mit Salzsäure oder Schwefelsäure die Weinsäure und schlägt aus dem sauren Auszug durch Kalkmilch und Kreide Calciumtartrat nieder. Oder man neutralisiert die mit Wasser angesetzte Hefe direkt mit Kalkmilch unter gleichzeitigem Eintragen von Chlorcalcium und trennt den gewonnenen Hefekalk durch Dekantieren von der die löslichen Salze enthaltenden Ablauge (RASCH, D. R. P. 92650; *Frdl.* **4**, 25). Das Calciumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Weinsäure durch Kochen mit Knochenkohle und durch Krystallisation gereinigt. — Zur Darstellung von Weinsäure vgl. ferner: KURTZ, *C.* **1871**, 713; HÖLBLING, *C.* **1896** II, 1068; GLADYSS, D. R. P. 37351; *B.* **19** Ref., 862; D. R. P. 116090; *C.* **1901** I, 69; DIETRICH, D. R. P. 10111; *J.* **1880**, 1289; SCHMITZ, TOENGES, D. R. P. 90413; *Frdl.* **4**, 24; California Products Company, D. R. P. 177173; *C.* **1906** II, 1790; JANSON, *Ch. I.* **32**, 719; HÖLBLING, *Mitt. des K. K. Technolog. Gewerbemuseums Wien* **1896**, 133, 167; RASCH, Die Fabrikation der Weinsäure [Berlin 1897]; HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen [Heidelberg 1912], S. 542.

Physikalische Eigenschaften der Weinsäure
(auch Allgemeines über Salzbildung).

Monoklin-sphenoidische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, **303**) Säulen. Die verschiedenen Flächen eines Weinsäure-Krystalls zeigen verschiedene Lösungsgeschwindigkeit (KÖRBS, *Z. Kr.* **43**, 447). Weinsäure ist stark pyroelektrisch (HANKEL, *Ann. d. Physik* **49**, 500). Piezoelektrische Konstanten: TAMARU, *Z. Kr.* **44**, 179. Ist nach BOUCHARDAT (*Gm.* **2**, 380) triboluminescent

F: 168—170° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **22**, 1814), 170° (WALDEN, *B.* **29**, 1701). Verhalten bei längerem Erhitzen auf Schmelztemperatur s. S. 486 f.

D: 1,764 (H. SCHIFF, *A.* **113**, 189), 1,759 (WALLACH, LIEBISCH, *A.* **286**, 140), 1,755 (WALDEN, *B.* **29**, 1701); D_4^7: 1,7594 (PERKIN, *Soc.* **51**, 366); D_4^{18}: 1,759 (KOHLRAUSCH, HALLWACHS, *Ann. d. Physik* [N. F.] **53**, 38 Anm. 1); D_4^{20}: 1,7598 (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **19**, 123).

100 Tle Wasser lösen bei 22° 136,6 Tle. Weinsäure; diese Lösung hat bei 16° das spez. Gew.: 1,325 (MAISCH, *J.* **1865**, 392). 100 Tle. Wasser lösen an Rechtsweinsäure bei:

0°	115,04 Tle.	35°	165,72 Tle.	70°	243,66 Tle.
5°	120,0 „	40°	176,0 „	75°	258,05 „
10°	125,72 „	45°	185,06 „	80°	273,33 „
15°	132,20 „	50°	195,0 „	85°	289,50 „
20°	139,44 „	55°	205,83 „	90°	306,56 „
25°	147,44 „	60°	217,55 „	95°	324,51 „
30°	156,20 „	65°	230,16 „	100°	343,35 „

(LEIDIE, *Fr.* **22**, 269). Gefrierpunkte von konz. wäßr. Weinsäurelösungen: ABEGG, *Ph. Ch.* **15**, 217. Einfluß von Natriummolybdat auf den Gefrierpunkt wäßriger Weinsäurelösungen: QUINET, *C. r.* **147**, 204; vgl. dazu GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **60**, **50**. Siedepunkte wäßr. Weinsäurelösungen: GERLACH, *Fr.* **26**, 466. Dampfdrucke gesättigter wäßr. Weinsäurelösungen: SPERANSKI, *C.* **1909** I, 1455. Spezifisches Gewicht D für wäßr. Weinsäurelösungen von p % bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°:

p	D	p	D
0,2091	0,99919	16,063	1,07469
1,0140	1,00277	20,698	1,09780
2,0084	1,00741	30,161	1,14860
4,0098	1,01645	35,751	1,18023
6,2049	1,02687	44,330	1,23119
10,887	1,04905	49,946	1,26553

(PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **19**, 124). Über Dichte von wäßr. Weinsäurelösungen vgl. ferner: MARCHLEWSKI, *B.* **25**, 1560; GERLACH, *J.* **1859**, 44; H. SCHIFF, *A.* **113**, 189; MAISCH, *J.* **1865**, 392; LE BLANC, ROHLAND, *Ph. Ch.* **19**, 269; J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. I [Leipzig 1882], S. 47; I. TRAUBE, *A.* **265**, 40; OSTWALD, *J. pr.* [2] **18**, 337; DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1817. Einfluß von Natriummolybdat auf die Dichte wäßr. Weinsäure-Lösungen: QUINET, *C. r.* **147**, 204; vgl. dazu GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **60**, 50. Viscosität wäßr. Weinsäurelösungen: RUDORF, *Ph. Ch.* **43**, 281; *Z. El. Ch.* **10**, 473; DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1817. Molekulare Lösungswärme: —3,275 Cal. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. ch* [5] **4**, 148), —3,454 Cal. (PICKERING, *Soc.* **51**, 367), —3,6 Cal. (THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. III [Leipzig 1883], S. 197). Die kalt gesättigte, wäßr. Weinsäurelösung wird durch Zusatz des halben Volumens konz. Schwefelsäure gefällt (GROSJEAN, *Soc.* **43**, 336). — 1 Tl. Weinsäure löst sich in 2,06 Tln. 80%igem Alkohol bei 15° (H. SCHIFF, *A.* **113**, 189); 100 Tle. einer Lösung in 90%igem Alkohol enthalten 29,146 Tle., 100 Tle. einer Lösung in absolutem Alkohol 20,385 Tle. Weinsäure bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* [2] **29**, 244); löst sich bei

15^0 in Alkohol von 90 Volumprozenten zu 41,1% (ALBAHARY, *C. r.* **144**, 1232). 100 Tle. einer Lösung von Weinsäure in Äther enthalten bei 15^0 0,393 Tle. Weinsäure (BOURGOIN). Aceton löst beträchtliche Mengen Weinsäure (LANDOLT, *B.* **13**, 2332).

Molekularrefraktion von Weinsäure im festen und gelösten Zustande: GLADSTONE, HIBBERT, *Soc.* **71**, 824; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 357. Brechungsvermögen der wäßr. Lösungen neutraler weinsaurer Alkalien: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 344.

Krystallisierte Weinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichts nach links; für eine Schichtdicke von 1 cm ist α_D: -114^0 (DUFET, *Z. Kr.* **42**, 194; *C.* **1905** I, 554), $-105^0 22'$ (VOIGT, HONDA, *C.* **1908** II, 1330). Wäßr. Lösungen von d-Weinsäure drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts: Für eine Lösung von p Gramm Weinsäure in 100 ccm wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{15}$: 15,06—0,131 p (LANDOLT, *B.* **6**, 1075); für Lösungen vom Prozentgehalt p = $2^1/_2$% bis 25% ist $[\alpha]_D^{20}$: 14,00—0,1316 p (RICHARDSON, GREGORY, *C.* **1903** I, 1440); für Lösungen vom Prozentgehalt p = 20% bis 50% ist $[\alpha]_D^{20}$: 15,050—0,1535 p (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] **32**, 216). Spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der wäßr. Weinsäurelösungen nach TH. THOMSEN (*J. pr.* [2] **32**, 218):

% Weinsäure	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0
50	5,93	6,67	7,38	8,03	8,64
40	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93

Mit sinkender Temperatur nimmt das Drehungsvermögen ab (KRECKE, *J.* **1872**, 154; TH. THO.; WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 184; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 392). Desgleichen findet eine Abnahme des Drehungsvermögens mit wachsender Konzentration statt; in übersättigter wäßr. Lösung sinkt die Rechtsdrehung auf 0 und geht dann in Linksdrehung über: für eine 66,48%ige Lösung und dunkelblaues Licht fand LEPESCHKIN (*B.* **32**, 1180) $[\alpha]^{20}$: $-1,22^0$. Für ultraviolettes Licht ($\lambda = 0,275\ \mu$) ist nach NUTTING (*Physical Review* **17**, 11; zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1058) $[\alpha]^{19}$: $-296,8^0$ (p = 28,62). Das Drehungsvermögen der weinsauren Salze ist in hinreichend verdünnter wäßr. Lösung unabhängig von der Natur des Kations: die Molekularrotation $[M]_D$ hat für saure Salze ungefähr den Wert $+42^0$, für neutrale Salze $+60^0$ (LANDOLT, *B.* **6**, 1076; vgl. PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **14**, 739; SHINN, *C.* **1907** II, 509; KANONNIKOW, Ж. **22**, 369; *B.* **23** Ref., 546). Einfluß der Verdünnung auf das Drehungsvermögen wäßr. Tartratlösungen: SONNENSCHEIN, *M.* **12**, 603. Über den Einfluß der Verdünnung und der Temperatur auf das Drehungsvermögen wäßr. Tartratlösungen vgl.: WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 196; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 395. Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure (BIOT, *Mém. de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France* **16**, 229; LANDOLT, *B.* **13**, 2330). Einfluß von Alkalien auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] **35**, 145; AIGNAN, *C. r.* **112**, 1009; RICHARDSON, GREGORY, *C.* **1903** I, 1440. Einfluß von Alkalisalzen auf das Drehungsvermögen wäßr. Tartratlösungen: LONG, *J.* **1888**, 448; TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] **34**, 83; SCHÜTT, *B.* **21**. 2586; vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 217. Sehr stark verändert wird die Drehung der Weinsäure bezw. ihrer einfachen Salze durch Zusatz von gewissen anorganischen Stoffen (Borsäure, Uranylsalzen usw.), welche die Bildung von Komplexsalzen bewirken (vgl. dazu WALDEN, *B.* **38**, 860—861) (vgl. über die analoge Erscheinung bei der Äpfelsäure S. 421). Beeinflussung des Drehungsvermögens wäßriger Weinsäurelösungen bei Gegenwart von Kupfersulfat durch st igende Mengen von Natronlauge: GROSSMANN, *C.* **1907** I, 25; GRO , LOEB, *C.* **1908** II, 1996. Beeinflussung des Drehungsvermögens von Weinsäurelösungen durch Zusatz von Berylliumsalz und Natronlauge: ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3435. Beeinflussung durch Borsäure: BIOT, *A. ch.* [3] **11**, 82; **29**, 341, 430; **59**, 229; *J.* **1850**, 169; **1860**, 37; DUBRUNFAUT, *C. r.* **42**, 112; *J.* **1856**, 464; KOCH, Inaug.-Diss. [Tübingen 1869]; SCHEIBE, *J.* **1879**, 638; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 398. Einfluß von Borsäure auf das Drehungsvermögen wäßr. Tartratlösungen: GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 406. Beeinflussung der optischen Drehung wäßr. Weinsäurelösungen durch Wismutnitrat und Natronlauge: GROSSMANN, *C.* **1905** II, 1237; ROSENHEIM, VOGELSANG, GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **48**, 210; durch Molybdate: RICHARDSON, GREGORY, *C.* **1903** I, 1440; GERNEZ, *C. r.* **104**, 783; **105**, 803; **108**, 942; vgl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. [Braunschweig 1898], S. 220; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **38**, 3874; QUINET, *C. r.* **147**, 204; vgl. dazu GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **60**, 50. Einw. von Molybdaten auf die Drehung von weinsauren Salzen: ITZIG, *B.* **34**, 1372; **35**, 690; KLASON, KOEHLER, *B.* **34**, 3946. Beeinflussung der Drehung wäßr. Lösungen von Weinsäure und ihren Salzen durch Wolframate: ITZIG, *B.* **34**, 1372; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **38**, 3874. Optische Drehung von Weinsäure in Gegenwart von Uranylsalz und Alkali:

WALDEN, *B.* **30**, 2889; ITZIG, *B.* **34**, 3824; GROSSMANN, *C.* **1905** II, 1624. — Alkoholische Lösungen von Weinsäure zeigen nur schwache Rechtsdrehung (BIOT, *Mém. de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France* **15**, 240). Abhängigkeit des Drehungswertes alkoholischer Lösungen von Konzentration und Temperatur: WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 201; **45**, 365. Für blaues Licht fand ARNDTSEN (*A. ch.* [3] **54**, 415) in alkoholischer Lösung eine Ablenkung der Polarisationsebene nach links. Linksdrehung wird auch durch Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Halogen-Derivaten zu alkoholischen Weinsäure-Lösungen hervorgerufen (PŘIBRAM, *B.* **22**, 6). Drehungsvermögen der weinsauren Salze organischer Basen in alkoholischer Lösung: KANONNIKOW, Ж. **22**, 369; *B.* **23** Ref., 546. Für eine Lösung von Weinsäure in Methylalkohol (15,4 g in 100 ccm Lösung) ist α_D: $+0{,}47^0$ (l = 22 cm) (LANDOLT, *B.* **13**, 2332). In einem Gemisch von wasserfreiem Äther oder Chloroform und Aceton zeigt Weinsäure schwache Linksdrehung (LANDOLT, *B.* **13**, 2332). Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Aceton, Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und Säuren $C_nH_{2n}O_2$ allein bezw. im Gemisch mit Wasser: PŘIBRAM, *M.* **9**, 488. — Rotationsdispersion wäßr. Weinsäurelösungen: BIOT, *Mém. de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France* **15**, 93; ARNDTSEN, *A. ch.* [3] **54**, 409; WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 183; **45**, 361; WENDELL, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 1149. Rotationsdispersion weinsaurer Salze in wäßr. Lösung: KÜMMELL, *Ann. d. Physik* [N. F.] **43**, 509. Rotationsdispersion von Weinsäure in alkoholischer Lösung: WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 201; **45**, 365.

Absorptionsspektrum wäßr. Weinsäurelösungen bei sehr großer Schichtdicke: SPRING, *R.* **16**, I, 15. Absorption im ultravioletten Spektrum: STEWART, *Soc.* **91**, 1540; MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 299; *C.* **1904** II, 935. Beeinflussung der Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **47**, 681; **61**, 47; *B.* **39**, 1247. Bei Lösungen farbiger weinsaurer Salze (Kupferalkali- und Chromalkali-tartrate) wurde für rechts- und links-zirkularpolarisiertes Licht ungleiche Absorption beobachtet (COTTON, *A. ch.* [7] **8**, 354, 382, 399, 406, 431).

Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 261,75 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **31**, 302).

Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25^0: 970×10^{-6} (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 372; BISCHOFF, WALDEN, *B.* **22**, 1819; *Ph. Ch.* **8**, 466). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25^0: $34{,}3\times10^{-6}$ (ermittelt durch Leitfähigkeitsmessungen) (Mc COY, *Am. Soc.* **30**, 694), 45×10^{-6} (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 635; berechnet nach Daten von OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 372); bei 100^0 59×10^{-6} (ermittelt durch Inversion von Rohrzucker durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 234). Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* **38**, 198. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung durch Weinsäure als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 160. Leitfähigkeit der weinsauren Salze: TOWER, *Am. Soc.* **24**, 1014. Leitfähigkeit von Weinsäure in Gegenwart von Molybdänsäure: GROSSMANN, *B.* **36**, 1608; RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 401; in Gegenwart von Natriummolybdat: QUINET, *C. r.* **147**, 204; GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* **41**, 49; vgl. dazu GR., *Z. a. Ch.* **60**, 50; in Gegenwart von Natriumwolframat: GR., KR., *Z. a. Ch.* **41**, 49. Verteilung von Natriumhydroxyd zwischen Weinsäure und Chloressigsäure oder Malonsäure: WALKER, *Ph. Ch.* **46**, 34. Verteilung von Natriumhydroxyd zwischen Natriumditartrat und Natriumdimalonat: WALKER. Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniakgas durch feste Weinsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 310. Weinsäure bildet mit den rein aromatischen Aminen nur saure Salze, mit Aminen, deren Aminogruppe aliphatisch gebunden ist, dagegen neutrale und saure Salze (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566).

Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 331.

Chemisches Verhalten der Weinsäure.

Bei 100^0 getrocknete Weinsäure verliert bis 150^0 nichts an Gewicht (FRÉMY, *A.* **78**, 304). Trocknet man Weinsäure bei 100^0 und titriert ihre Lösung gleich nach der Herstellung, so verbraucht diese in der Kälte nur 60%, in der Wärme nur 90% der berechneten Menge Alkali (DEGENER, *C.* **1897** II, 936). Wird Weinsäure eben vorsichtig zum Schmelzen gebracht, so entsteht Metaweinsäure $C_4H_6O_6$ (S. 507) (ERDMANN, *A.* **21**, 8; LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 361; H. SCHIFF, *A.* **125**, 131; vgl. auch BIOT, *A. ch.* [3] **28**, 354; **29**, 37, 40). Auch beim Eindampfen wäßr. Weinsäurelösungen auf dem Wasserbade entsteht etwas Metaweinsäure (GROSJEAN, *Soc.* **43**, 334) Setzt man das Erhitzen der Weinsäure bei der Schmelztemperatur weiter fort, so entsteht unter Wasserabgabe zunächst Ditartrylsäure $C_8H_{10}O_{11}$ (S. 507) (H. SCHIFF, *A.* **125**, 132; vgl. LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 361; FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 355; *A.* **78**, 301, 304; vgl. auch BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 37, 40), bei weiterem Erhitzen Isotartridsäure $C_4H_4O_5$ (S. 507) (LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 366; H. SCHIFF, *A.* **125**, 140; vgl. FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 355; ferner BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 37, 40) und schließlich

unter Aufblähen „unlösliches Weinsäureanhydrid" $C_4H_4O_5$ (S. 507) (FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 372; vgl. L., G., *J. pr.* [1] **46**, 368; ferner BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 37, 40). Bei fortgesetztem Erhitzen auf den Schmelzpunkt färbt sich Weinsäure braun (BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 38) und gibt bereits flüchtige brenzlige Säuren (FRÉMY, *A.* **78**, 317) und Kohlendioxyd ab (FR., *A.* **78**, 328). Beim Erhitzen von Weinsäure oder deren Salzen bemerkt man einen charakteristischen Geruch nach gebranntem Zucker. Bei der Destillation von Weinsäure erhält man im Destillat vorwiegend Brenztraubensäure, Essigsäure, wenig Brenzweinsäure (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **36**, 5; *Berzelius' Jahresberichte* **15**, 257) und, namentlich bei schnellem Erhitzen, etwas 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) (WISLICENUS, STADNICKI, *A.* **146**, 306). Daneben treten Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Ameisensäure (VÖLCKEL, *A.* **89**, 57), Spuren Dipyrotartraceton $C_{16}H_{24}O_4$ (S. 508) (BOURGOIN, *Bl.* [2] **29**, 309) und andere Stoffe auf. Bei der quantitativen Untersuchung des Destillationsprozesses erhielt LIEBERMANN (*B.* **15**, 428) aus 100 Tln. Weinsäure, die in Mischung mit 33 Tln. Glaspulver destilliert wurden, neben harzartigen und teerartigen Produkten 3,7 Tle. Brenztraubensäure, 0,8 Tle. Brenzweinsäure, 0,16 Tle. Ameisensäure und sehr kleine Mengen Milchsäure, Essigsäure und Formaldehyd (?). Bei der Destillation von Weinsäure mit der gleichen Menge Bimsstein entstehen vorwiegend Brenzweinsäure (7%), etwas Essigsäure, Kohlendioxyd (ARPPE, *A.* **66**, 74; vgl. BÉCHAMP, *C. r.* **70**, **1000**) und eine geringe Menge Ameisensäure (VÖLCKEL, *A.* **89**, 75). Zur Erklärung der Bildung von Brenzweinsäure vgl. WOLFF, *A.* **317**, 26.

Bei der trocknen Destillation von Kaliumnatriumtartrat mit Kalk werden Wasserstoff, Aceton und etwas Benzol gebildet (FREYDL, *M.* **4**, 150).

Beim Erhitzen von 10 Tln. Weinsäure mit 1 Tl. Wasser auf 175° entstehen neben Zersetzungsprodukten unter Umlagerung Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; bei 165° wird vorwiegend Mesoweinsäure gebildet (JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] **18**, 201; *J.* **1872**, 515). Nach DESSAIGNES (*A. Spl.* **2**, 244; *C. r.* **42**, 495, 524; *Bl.* **1863**, 356) entstehen auch schon bei sehr langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure Traubensäure und Mesoweinsäure (neben Brenzweinsäure). Beim Erhitzen mit Normal-Salzsäure auf 120—140° findet langsame Umwandlung in Mesoweinsäure statt; erst oberhalb 155° treten daneben auch größere Mengen Traubensäure auf (HOLLEMAN, *R.* **17**, 77). Beim Kochen mit 30%iger Natronlauge findet die Umwandlung in Traubensäure und Mesoweinsäure fast vollständig schon in 2 Stunden statt (HOLLEMAN, *R.* **17**, 81; vgl. auch MEISSNER, *B.* **30**, 1574). Bei der Einw. von verdünntem Alkali entsteht zuerst Mesoweinsäure, dann Traubensäure (BOESEKEN, *R.* **17**, 224). Geschwindigkeit der Racemisierung durch Alkali: WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 496, 749. Über den Verlauf der Umlagerung vgl. auch WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 486, 719. Über katalytische Beeinflussung der Umlagerung durch Tonerde vgl.: JUNGFLEISCH, *C. r.* **85**, 805; WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 474; durch Kalk: LIDOW, Ж. **13**, 510; *B.* **14**, 2689.

Bei der Belichtung verdünnter wäßr. Weinsäurelösungen in Gegenwart von Uranoxyd entstehen Glyoxal (NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 317), Acetaldehyd, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (SEEKAMP, *A.* **278**, 373).

Einw. der stillen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. — Bei der Elektrolyse einer konz. Lösung des neutralen Kaliumsalzes entstehen das saure Kaliumsalz, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, wenig Formaldehyd und Ameisensäure, aber keine Essigsäure (v. MILLER, HOFER, *B.* **27**, 468; vgl. BOURGOIN, *A. ch.* [4] **14**, 214).

Chlor allein greift Weinsäure in wäßr. Lösung kaum an (LIEBIG, *Gm.* **2**, 381). Durch Oxydation mit Chlor in Gegenwart von Ferrosalzen entsteht Mesoxalaldehydsäure $OHC \cdot CO \cdot CO_2H$ (FENTON, RYFFEL, *Soc.* **81**, 426). Oxydation von Weinsäure durch Eisenchlorid und durch Brom im Quecksilberlicht: BENRATH, *Ph. Ch.* **74**, 117, 123. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Weinsäure mit Hydroperoxyd in Gegenwart von etwas Ferrosalz entsteht Dioxymaleinsäure (S. 540) (FENTON, *Soc.* **65**, 899, 901; **87**, 811). Verreibt man Weinsäure mit Bleisuperoxyd, so entstehen in heftiger Reaktion Kohlendioxyd und Ameisensäure (WALCKER, *Ann. d. Physik* **5**, 536; BOETTIGER, *J. pr.* [1] **8**, 477); dieselbe Reaktion findet in Gegenwart von Wasser statt (PERSOZ, *C. r.* **11**, 522; *A.* **40**, 306). Oxydation zu Ameisensäure und Kohlendioxyd tritt ferner ein beim Behandeln von Weinsäure in wäßr. Lösung mit Mangandioxyd (PERSOZ, *C. r.* **11**, 525; *A.* **40**, 306), namentlich in Gegenwart von Schwefelsäure (DÖBEREINER, *Gilberts' Annalen der Physik* **71**, 107), bei der Einw. von Kaliumdichromat auf Weinsäure in Gegenwart von wenig Wasser (WINCKLER, *Gm.* **2**, 382). Kaliumpermanganat oxydiert Weinsäurelösung in der Kälte nur schwierig, in der Wärme sofort (FLEISCHER, *B.* **5**, 351), in Gegenwart von Schwefelsäure quantitativ zu Ameisensäure und Kohlendioxyd (PÉAN DE SAINT-GILLES, *A. ch.* [3] **55**, 391; MESTREZAT, *C.* **1907** II, 185). *Weinsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat Harnstoff* (HOFMEISTER, *A. Pth.* **37**, 426; *C.* **1896** II, 389). Weinsäure reduziert in neutraler Lösung in der Wärme Gold- und Platinsalze (PHILLIPS, *A.* **8**, 189, 192). Aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird durch Weinsäure das Silber unter Spiegelbildung abgeschieden (Anwendung zur Versilberung) (BOTHE, *J. pr.* [1] **92**, 191).

Kocht man ammoniakalische Weinsäurelösung mit Silbercarbonat, so entsteht reichlich Oxalsäure (CLAUS, *B.* **8**, 950; vgl. auch ERDMANN, *A.* **21**, 14 Anm.). Weinsäure wird von alkalischer Kupferoxydlösung bei längerer Einw. in geringer Menge zu Dioxyweinsäure oxydiert unter gleichzeitiger Abscheidung von Kupferoxydul (ROSENTHALER, *Ar.* **241**, 589).

Beim Erhitzen von Weinsäure mit kalt gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht in geringer Menge Brombernsteinsäure (KEKULÉ, *A.* **130**, 30). Jodwasserstoffsäure reduziert zu d-Äpfelsäure (BREMER, *B.* **8**, 1594) und weiter zu Bernsteinsäure (SCHMITT, *A.* **114**, 109; DESSAIGNES, *A.* **115**, 120; **117**, 134). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure entstehen Chlorfumarsäuredichlorid ClOC·CH:CCl·COCl (PERKIN, DUPPA, *A.* **115**, 105; P., *Soc.* **53**, 695) und inaktives Dichlorbernsteinsäuredichlorid (?) (WALDEN, *B.* **26**, 212). — Bei mäßigem Erhitzen von Weinsäure mit 3—4 Gew.-Tln. konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden SO_2-Entwicklung entstehen Ditartrylsäure (S. 507) und etwas Isotartridsäure (S. 507) (FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 376). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 6—7 Tln. stark rauchender Schwefelsäure entweichen CO und SO_2 neben etwas CO_2; gleichzeitig entstehen Glykolsäure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (BOUCHARDAT, *Bl.* [2] **34**, 495; vgl. auch OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **135**. 1352). Bei der Kalzination der Weinsäure in Gegenwart von Kaliumdisulfat entsteht neben Brenzweinsäure und Brenztraubensäure in einer Ausbeute von 1‰ Isopyrotritarsäure $C_7H_8O_3$ (S. 507) (SIMON, *C. r.* **131**, 586). Die Ester der Weinsäure geben mit Thionylchlorid Thionylweinsäureester $\underset{\dot{O}\cdot SO\cdot \dot{O}}{R\cdot O\cdot CO\cdot CH\text{——}CH\cdot CO\cdot O\cdot R}$ (Syst. No. 2970) (SCHILLER, *B.* **42**, 2017). — Beim Behandeln von Weinsäure mit Salpetersäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (DESSAIGNES, *A.* **82**, 362) oder Phosphorpentoxyd (BEHREND, OSTEN, *A.* **343**, 153 entsteht Weinsäuredinitrat $HO_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. Über Salze einer Phosphorylweinsäure vgl. SORGER, D. R. P. 210857, 211529; *C.* **1909** II, 80, 666. Weinsäure liefert beim Erwärmen mit konz. Phosphorsäure ein Gasgemenge aus gleichen Volumen CO und CO_2 (VANGEL, *B.* **13**, 356).

Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd und anderen Metalloxyden aus alkalischer Lösung; vgl. darüber: AUBEL, RAMDOHR, *A.* **103**, 38, 39; GROTHE, *J. pr.* [1] **92**. 175. 1 Mol. Weinsäure vermag 1 Atom Kupfer in Lösung zu halten (STAEDELER, KRAUSE, *J.* **1854**, 746). Wahrscheinlich treten dabei die anorganischen Oxyde mit den Alkohol-Hydroxylen der Weinsäure in Reaktion (vgl. hierüber z. B. V. MEYER und P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Teil 2 [Leipzig 1913], S. 671, 672). Vgl. auch die S. 485 bei der optischen Drehung der Weinsäure über deren Beeinflussung durch Metallsalze angeführte Literatur. Eine siedende wäßr. Weinsäurelösung löst Chromihydroxyd unter Bildung einer purpurroten Lösung, die wahrscheinlich eine Chromweinsäure enthält, sich aber beim Eindampfen unter Bildung von Chromitartrat zersetzt (WERNER, *Soc.* **85**, 1446). Über die Einw. von Ferrosulfat auf Weinsäure in wäßr. Lösung vgl.: BALLS, *B.* **22**, 751; SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* **25**, 1965; CONRAD, *B.* **25**, 2447.

Bei der Einw. von Alkylhalogeniden auf Silbertartrat entstehen neben den Estern der Weinsäure Dialkoxybernsteinsäureester (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 153; vgl. RODGER, BRAME, *Soc.* **73**, 301). Bei mäßigem Erhitzen von Weinsäure mit Glycerin entstehen weinsaure Glycerinester (JOWANOWITSCH, *M.* **6**, 467; vgl. DESPLATS, *C. r.* **49**, 216). Bei stärkerem Erhitzen (auf 140°) und darauf folgendem Destillieren werden wesentlich Kohlendioxyd und Brenztraubensäureglycidester gebildet; gleichzeitig treten etwas Acrolein und freie Brenztraubensäure auf (JOW., *M.* **6**, 476; vgl. OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **135**, 1352). Über Produkte, die beim Erhitzen von Weinsäure mit Erythrit, Quercit, Pinit, Lactose und Saccharose entstehen, vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] **54**, 78. — Beim Erhitzen von Weinsäure mit Formaldehydlösung und Salzsäure auf 150° entsteht in geringer Ausbeute eine Verbindung, die wahrscheinlich als Methylenweinsäure $\underset{\dot{O}\cdot CH_2\cdot \dot{O}}{HO_2C\cdot CH\text{——}CH\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2867) aufzufassen ist (HENNEBERG, TOLLENS, *A.* **292**, 53; WEBER, T., *B.* **30**, 2513; *A.* **299**, 335); dieselbe Verbindung entsteht neben einer wahrscheinlich als Diformal-weinsäure $\overline{CO\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH}\cdot\overline{CH\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO}$ (Syst. No. 3012) zu deutenden Verbindung bei der Kondensation von Weinsäure mit Polyoxymethylen, am besten in Gegenwart von Schwefelsäure (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **20**, 333; *R.* **21**, 311; STERNBERG, *C.* **1902** I, 299). Beim Erhitzen von Weinsäure mit Chloral auf 150° entsteht Weinsäurechloralid $\underset{\dot{O}\text{——}\dot{C}O.\ \dot{C}O\text{——}\dot{O}}{CCl_3\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot CCl_3}$ (Syst. No. 3012) (WALLACH, *A.* **193**, 46). Über analoge Kondensationsprodukte aus Weinsäure und aromatischen Aldehyden vgl. VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **25**, 162. Über die Einw. von Formaldehyd in Gegenwart von Pikrinsäure

vgl. ORLOW, *C.* **1907** I, 1182. Einw. von Weinsäure auf Milchzucker und Rohrzucker: BERTHELOT, *A. ch.* [3] **54**, 82. — Bei der Einw. von organischen Säurechloriden auf die Ester der Weinsäure entstehen acylierte Weinsäureester, z. B. aus Weinsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid Diacetylweinsäurediäthylester (WISLICENUS, *A.* **129**, 187). Freie Weinsäure geht bei anhaltendem Erwärmen mit Acetylchlorid in Diacetylweinsäureanhydrid

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CO \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

(Syst. No. 2549) über (PERKIN, *A. Spl.* **5**, 287).

Biochemische und enzymatische Umwandlungen der d-Weinsäure.

Die Vergärung von Calciumtartrat durch niedere Organismen ist zuerst von PASTEUR (*C. r.* **46**, 615; **56**, 416) genauer untersucht worden, jedoch ohne Feststellung der dabei entstehenden Produkte. Abgetötete Schimmelpilzkulturen verbrennen Weinsäure teilweise zu Kohlendioxyd (HERZOG, MEIER, *H.* **59**, 57). Über Weinsäure als Nährmittel für Hefen vgl. SHUKOW, *C.* **1897** I, 68; BAIL, *C.* **1902** I, 1280; für Streptothrix odorifera: SALZMANN, *C.* **1902** I, 1070. Begünstigung der Tätigkeit denitrifizierender Bakterien durch Tartrate: GAYON, DUPETIT, *C. r.* **95**, 645. Vibrionen greifen d-Weinsäure nicht an (MAASSEN, *C.* **1896** I, 655). Spirillen (aus Gerberei-Abwasser) oxydieren glatt zu Kohlendioxyd und Wasser (EMMERLING, *C.* **1908** II, 1119). Bacillus tartricus vergärt Calcium- und Ammonium-tartrat zu Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlendioxyd und Wasserstoff (GRIMBERT, *C. r.* **132**, 707). Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gärung des weinsauren Calciums werden gebildet: Essigsäure und wenig Alkohol (FITZ, *B.* **12**, 476), Propionsäure (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* **64**, 329), Buttersäure (LIMPRICHT, USLAR, *A.* **94**, 321; FITZ). Bei der durch Fäulnisbakterien bewirkten Gärung von Calciumtartrat fand KOENIG (*B.* **14**, 211; **15**, 172) Essigsäure, Propionsäure und Kohlendioxyd, sowie geringe Mengen höherer Säuren, keine Bernsteinsäure; nach HOPPE-SEYLER (*H.* **2**, 11) entstehen hierbei Essigsäure und Buttersäure neben wenig Bernsteinsäure. Bei der gleichen Gärung des Ammoniumtartrats entstehen als Hauptprodukte Kohlendioxyd und Bernsteinsäure, daneben nur Essigsäure und bisweilen Ameisensäure (KOE.). Bei der Vergärung von Calciumtartrat mit Fleischwasser in Gegenwart von Calciumcarbonat entstehen anfangs Kohlendioxyd, Wasserstoff und Essigsäure, später auch Buttersäure (BÉCHAMP, *Bl.* [3] **11**, 466).

Weitere Zitate über Weinsäure als Nährmaterial für Bakterien s. bei CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 378, 383.

Verbrennung von Weinsäure im normalen und im diabetischen menschlichen Organismus: BAUMGARTEN, *C.* **1905** II, 849. Verbrennung im Organismus des Hundes: POHL, *C.* **1896** II, 388; BRION, *H.* **25**, 293. Physiologische Wirkung der Weinsäure: FREUDBERG, *C.* **1891** II, 762; CHABRIÉ, *C. r.* **116**, 1410; KARCZAG, *Z. B.* **53**, 218.

Verwendung der Weinsäure.

Weinsäure findet ausgedehnte Verwendung in der Färberei (s. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 187) und Druckerei (s. ULLMANN, Bd. IV [Berlin-Wien 1916], S. 126; OST, Chemische Technologie, 10. Aufl. [Hannover 1919], S. 653) als Beize und Reservage, ferner zu Genußmittelzwecken und in der Medizin. Von den Salzen werden die Alkalisalze (Weinstein, Seignettesalz, S. 494, 495) und das Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein, s. S. 502) teils für Zwecke der Färberei, teils für medizinische Zwecke verwendet.

Analytisches.

Nachweis.

Farbenreaktionen der Weinsäure. Weinsäure gibt (wie andere Oxysäuren) mit Eisenchloridlösung eine intensiv gelbe Färbung (BERG, *Bl.* [3] **11**, 883). Vgl. S. 490 die Reaktion von Tartraten mit Eisenchlorid. — Versetzt man eine Lösung von freier Weinsäure oder von weinsaurem Alkali mit einem Ferrosalz, dann mit 1—2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und endlich mit überschüssigem Alkali, so entsteht eine violette, auf der Bildung von Dioxymaleinsäure beruhende Färbung (Unterschied von Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure) (FENTON, *Fr.* **21**, 123; vgl. *Soc.* **65**, 899; **69**, 546). — Mit Kobaltnitrat und überschüssiger Natronlauge gibt Weinsäure eine farblose Lösung, die beim Kochen tiefblau wird und sich beim Erkalten wieder entfärbt (TOCHER, *C.* **1906** II, 823). Wird zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung von Kobaltihexamminchlorid (Luteokobaltchlorid) $CoCl_3 + 6NH_3$ (1 Tl. Salz in 12 Tln. Wasser) und hierauf Alkalilauge zugefügt und gekocht, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung grün und dann blauviolett (Unterschied der Weinsäure von Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Essigsäure, bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (BRAUN, *Fr.* **7**, 349). — Beim Erwärmen von Weinsäure oder Tartraten mit 1 ccm einer Lösung von 1 g Resorcin in 100 g Schwefelsäure (von 66° Bé.) auf 125° entsteht eine violettrote Färbung; die zu untersuchende Substanz darf

weder Nitrate, noch Nitrite enthalten (MOHLER, *Bl.* [3] **4**, 728). Nach DENIGÈS (*Fr.* **35**, 588) benutzt man als Reagens vorteilhafter eine Lösung von 2 g Resorcin in 100 ccm Wasser und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure; oxydierende Substanzen müssen vorher durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entfernt werden. Zur Resorcinreaktion vgl.: WOLFF, *C.* **1899** II, 569; LE ROY, *C. r.* **145**, 1285; DENIGÈS, *Bl.* [4] **5**, 19, 323, 329. Wie Resorcin verhält sich auch Phloroglucin (MOHLER). Beim Erwärmen mit einer Lösung von Pyrogallal in konz. Schwefelsäure entsteht eine intensive Violettfärbung (MOHLER, *Bl.* [3] **4**, 729; CARLETTI, *C.* **1909** II, 934). Bei vorsichtigem Erhitzen von Weinsäure mit einer Lösung von 0,02 g β-Naphthol in 1 ccm Schwefelsäure (D: 1,83) entsteht eine grüne Färbung, die auf Wasserzusatz in Rotgelb übergeht (PIÑERUA, *Chem. N.* **75**, 61; *C. r.* **124**, 291).

Fällungsreaktionen der Weinsäure. Weinsäure ist durch die Eigenschaften ihres sauren Kaliumsalzes und neutralen Calciumsalzes charakterisiert. Die nicht zu verdünnte wäßr. Lösung der Säure gibt mit Kaliumacetat eine krystallinische, schwer lösliche Fällung von Weinstein (S. 494); deren Entstehung durch Reiben und Zusatz von Alkohol befördert wird (vgl. dazu MAGNIER DE LA SOURCE, *C. r.* **121**, 774). Überschüssiges Chlorcalcium fällt aus neutralen [bei einigem Stehen auch aus essigsauren (W. FRESENIUS, *Fr.* **38**, 34; vgl. BRÖNSTED, *Fr.* **42**, 17)] Weinsäurelösungen in Essigsäure lösliches (TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 9. Aufl., Bd. I [Leipzig und Wien 1918], S. 364) weinsaures Calcium (vgl. auch C. R. FRESENIUS, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl. [Braunschweig 1919], S. 448). Ammoniumsalze verzögern die Fällung. Der Niederschlag löst sich in kohlensäurefreier Alkalilauge und fällt beim Kochen gelatinös nieder (R. FRESENIUS, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 2. Aufl. [Braunschweig 1843], S. 135; vgl. TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, 9. Aufl., Bd. I [Leipzig und Wien 1918], S. 364 Anm. 1). Die Krystallform des Calciumtartrats gestattet eine rasche Unterscheidung von den Calciumsalzen der Traubensäure und der Mesoweinsäure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 69), sowie anderer Säuren unter dem Mikroskop (SULLIVAN, CRAMPTON, *Am.* **36**, 419; vgl. OETKER, *Ch. Z.* **31**, 74). Durch Zusatz von Calciumacetat und einigen Tropfen l-Weinsäure-Lösung fällt noch in 0,0001 %iger d-Weinsäure-Lösung traubensaures Calcium in mikroskopischen kugel- oder garbenförmigen Nadelaggregaten aus (BRÖNSTED, *Fr.* **42**, 15). Gipslösung gibt mit freier Weinsäure keinen Niederschlag (Unterschied von Traubensäure); in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes entsteht nach einiger Zeit eine geringe Fällung (R. FRESENIUS, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 2. Aufl. [Braunschweig 1843], S. 135; vgl. MAGNIER DE LA SOURCE, *C. r.* **121**, 775). — Bei Gegenwart von Borsäure fällt man Weinsäure als Weinstein mit Kaliumfluorid, das die Borsäure als Kaliumborfluorid bindet (BARFOED, *Fr.* **3**, 292). Oder man versetzt die konz. Lösung mit Ammoniumchlorid und überschüssiger Calciumchloridlösung, worauf sich nach längerem Stehen das Calciumsalz abscheidet (TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, 9. Aufl., Bd. I [Leipzig und Wien 1918], S. 365). — Erhitzt man eine von Mineralsäuren freie Lösung von Weinsäure mit etwas überschüssiger Mennige kurze Zeit zum Kochen und bringt das Filtrat mit dem gleichen Volum 20 %iger Kaliumrhodanidlösung zum Sieden, so scheidet die Flüssigkeit beim Stehen nach einiger Zeit Bleisulfid ab (GANASSINI, *C.* **1903** II, 1476; vgl. TAGLIAVINI, *C.* **1907** II, 848). — Neutrale Tartrate geben noch in 0,1 %iger wäßr. Lösung in der Wärme mit Eisenchloridlösung einen gelben Niederschlag, der sich anfangs wieder löst (ROSENTHALER, *Ar.* **241**, 479). Vgl. auch S. 489 die Reaktion von Weinsäure mit Eisenchlorid.

Nachweis von Weinsäure neben anderen Säuren. Zum Nachweis von Weinsäure neben Oxalsäure vgl.: W. FRESENIUS, *Fr.* **38**, 34; PALLADINI, *G.* **30** II, 446. Mikroskopischer Nachweis als Calciumtartrat neben Oxalsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure: SULLIVAN, CRAMPTON, *Am.* **36**, 422, 423, 424. Zum Nachweis neben Äpfelsäure fällt man die heiße neutrale Lösung mit Calciumchlorid, filtriert nach einigen Stunden das weinsaure Calcium ab und fällt aus dem Filtrat durch Zusatz von 1—2 Vol. Alkohol das Calciummalat (BARFOED, *Fr.* **7**, 406). Nachweis neben Citronensäure s. bei Citronensäure (S. 562).

Über *Prüfung der Weinsäure* vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [1910], S. 30.

Quantitative Bestimmung der Weinsäure.

Die bekannteste Methode zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure besteht in deren Überführung in das saure Kaliumsalz („Weinstein"). Man säuert die zu untersuchende Lösung, die Weinsäure in freiem Zustande oder als Alkalisalz enthalten muß, erforderlichenfalls mit Essigsäure an, fügt eine zur Bindung der Weinsäure ausreichende Menge Kaliumacetat (in mäßig konz. Lösung) hinzu und fällt durch Zusatz des doppelten Volums Alkohol; man rührt stark um, was die Abscheidung des Weinsteins sehr begünstigt, dekantiert nach 1-stündigem Stehen, wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser, löst in heißem Wasser und titriert mit Alkali gegen Lackmus (FLEISCHER, *Fr.* **13**, 329). Eine ähnliche Vorschrift liegt der heute handelsüblichen „Golden-

berg-Methode" (Chem. Fabrik vorm. GOLDENBERG, GEROMONT & Co., *Fr.* **37**, 312, 382; **47**, 57) zugrunde. Einfluß der Essigsäuremenge und des anwesenden Kaliumacetats auf die Resultate: v. LORENZ, *Fr.* **27**, 11; HEIDENHAIN, *Fr.* **27**, 684. Fällungs- und Lösungsvermögen von Alkohol für Kaliumditartrat: HEIDENHAIN, *Fr.* **27**, 684. WARINGTON (*Soc.* **28**, 973) bewirkt die Abscheidung des Ditartrats durch Zusatz von Citronensäure zu der konz. Lösung des neutralen Kaliumsalzes bezw. von Kaliumcitrat zu der Lösung der freien Säure (vgl. auch SCHNITZER, *D.* **164**, 132). Die infolge der Löslichkeit des Kaliumditartrats hierbei anzubringenden Korrekturen werden durch Fällen in Gegenwart von Kaliumchlorid umgangen (GROSJEAN, *Soc.* **35**, 348; KLEIN, *Fr.* **24**, 382); man wäscht den ausgeschiedenen Weinstein mit einer 10%igen, mit Weinstein gesättigten Kaliumchloridlösung (BORNTRÄGER, *Fr.* **25**, 358). Über die Löslichkeitsverhältnisse des Kaliumditartrats bei den Methoden von WARINGTON und von GROSJEAN (s. o.) vgl. BORNTRÄGER, *Fr.* **25**, 327; **26**, 711. Zur Titration des Kaliumditartrats vgl.: BORNTRÄGER, *Fr.* **25**, 333; HEIDENHAIN, *Fr.* **27**, 682. Da bei der Titration von Kaliumditartrat mit Alkalilaugen gegen Lackmus der Umschlag wenig scharf ist, verwendet man besser ein gegen reines, trocknes Ditartrat eingestelltes Barytwasser (CARLES, *Bl.* [4] **5**, 568; *Fr.* **48**, 459). Statt den Niederschlag direkt zu titrieren, kann man ihn veraschen und das gebildete Kaliumcarbonat titrieren (GROSJEAN, *Soc.* **35**, 354). Bei der Bestimmung des Weinsteins durch Glühen und Titrieren der gebildeten Pottasche ist das Glühen im bedeckten Platintiegel vorzunehmen, und zwar nur so lange, als noch empyreumatische Produkte auftreten (VOGEL, BRAUN, *Fr.* 7, 149). Gasvolumetrische Bestimmung von Kaliumditartrat: DE SAPORTA, *C.* **1903** II, 461.

Die Bestimmung der Weinsäure als Calciumsalz (SCHEURER-KESTNER, *Bl.* [2] **29**, 451; DOTTO-SCRIBANI, *G.* **8**, 511; OLIVERI, *G.* **14**, 453; *J.* **1884**, 1662; ORDONNEAU, *Bl.* [3] **9**, 68) ist ungenau und daher allgemein verlassen (KLAPPROTH bei LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. IV [Berlin 1911], S. 432).

Zur Bestimmung der Weinsäure sind noch folgende Verfahren vorgeschlagen worden: Aus einer neutralisierten Lösung von 0,1 g Weinsäure in 40 ccm Wasser wird nach CHAPMAN, WHITTERIDGE (*C.* **1907** II, 185) durch 15 ccm Wismutlösung (30 g krystallinisches Wismutnitrat in 20 ccm Eisessig, mit Wasser auf 300 ccm verdünnt) alle Weinsäure als unlösliches Wismutsalz gefällt; man löst den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag mit heißer verdünnter Schwefelsäure, oxydiert mit Kaliumpermanganat und titriert dessen Überschuß mit Oxalsäure zurück. — Man fällt die neutrale weinsäurehaltige Lösung mit einem gemessenen Überschuß einer alkoholischen Bariumbromidlösung und Alkohol, versetzt das Filtrat vom Bariumtartrat, das in Alkohol unlöslich ist, mit Ammoniumoxalat, zersetzt das gebildete Bariumoxalat mit Schwefelsäure und titriert die in Freiheit gesetzte Oxalsäure mit Permanganat (POZZI-ESCOT, *C. r.* **146**, 1032). — Man versetzt die 50% Alkohol enthaltende Lösung der freien Säure mit Magnesiamixtur und Ammoniak, bringt den Alkoholgehalt der Flüssigkeit auf 50%, wäscht die Fällung nach 12-stündigem Stehen mit 50%igem Alkohol und glüht; 1 Mol. Weinsäure entspricht 2 Mol. MgO (v. FERENTZY, *Ch. Z.* **31**, 1118). — Gewichtsanalytische Bestimmung durch Abscheidung als Zinktartrat und Wägung als Zinkoxyd: LEY, *C.* **1904** I, 837. — MESTREZAT (*C.* **1907** II, 185) verwendet die Oxydation der Weinsäure in alkalischer Lösung durch Permanganat zu Kohlendioxyd für ihre titrimetrische Bestimmung. — Polarimetrische Bestimmung in Gegenwart von Ammoniummolybdat: RICHARDSON, GREGORY, *C.* **1903** I, 1441; in Form des Äthylendiaminsalzes: COLSON, *Bl.* [3] **15**, 160. Polarimetrische Bestimmung in Handelsprodukten: E. KENRICK, F. KENRICK, *Am. Soc.* **24**, 928; BROOKS, *Am. Soc.* **26**, 813.

Bestimmung von Weinsäure neben Bernsteinsäure und Äpfelsäure: Nach JÖRGENSEN (*C.* **1907** I, 1224; **1909** I, 1607) fällt auf Zusatz von Eisessig zu einer konz. wäßr.-alkoholischen Lösung der Kaliumsalze der Säuren nur Weinsäure als saures Kaliumsalz. Man versetzt die wäßr.-alkoholische Lösung der Säuren mit Kaliumacetatlösung, gepulvertem Kaliumchlorid und Eisessig und läßt längere Zeit stehen (HEIDUSCHKA, QUINCKE, *Ar.* **245**, 461; vgl. auch HALENKE, MÖSLINGER, *Fr.* **34**, 283). Bestimmung neben Äpfelsäure und Bernsteinsäure als basisches Magnesiumsalz: v. FERENTZY, *Ch. Z.* **31**, 1118; GOWING-SCOPES, *C.* **1908** II, 2038; MAKOWKA, *C.* **1908** I, 2207. Bestimmung neben Äpfelsäure und Bernsteinsäure im Wein usw. s. S. 492. — Bestimmung neben Citronensäure: SCHNITZER, *D.* **164**, 133; FLEISCHER, *Fr.* **13**, 328; BORNTRÄGER, *Fr.* **37**, 477. — Bestimmung neben Mesoweinsäure und Traubensäure: HOLLEMAN, *R.* **17**, 69; WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 488. — Bestimmung von Weinsäure in Gegenwart von verschiedenen Säuren und Basen: FLEISCHER, *Fr.* **13**, 328.

Der Bestimmung der Weinsäure in weinsäurehaltigen Rohmaterialien nach einer der vorgenannten Methoden muß eine Abscheidung der Gesamtweinsäure aus den verschiedenen Produkten vorangehen. Die hierfür ausgearbeiteten Verfahren stehen zur eigentlichen Bestimmung der Weinsäure nur in loser Beziehung und können daher an dieser Stelle nur gestreift werden. Sämtliche Verfahren haben namentlich die Entfernung des Calciums zum Ziel, das die Bestimmung stören würde. Sie wird nach der „Oxalsäure-Methode" (WARINGTON, *Soc.* **28**, 973; GROSJEAN, *Soc.* **35**, 342; KLEIN, *Fr.* **24**, 379) durch Kochen des

Rohmaterials mit Kaliumoxalatlösung, nach der „Originalmethode GOLDENBERG" (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., *Fr.* **22**, 270; vgl.: WEIGERT, *Fr.* **23**, 357; GANTTER, *Fr.* **26**, 714; v. LORENZ, *Fr.* **27**, 8; PHILIPS, *Fr.* **29**, 577) durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung bewerkstelligt. Bei der heute nahezu allein üblichen „Methode GOLDENBERG 1907" scheidet man das Calcium aus dem salzsauren Extrakt des zu untersuchenden Produktes mit Kaliumcarbonat ab (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., *Ch. Z.* **12**, 390; *Fr.* **28**, 371; Chem. Fabr. vorm. GOLDENBERG, GEROMONT & Co., *Fr.* **37**, 382; **47**, 57; vgl. HUBERT, *C.* **1902** I, 335; EHRMANN, LOVAT, *C.* **1902** I, 1028; CARLES, *Bl.* [3] **35**, 171, 571; *C.* **1906** I, 967; *Chem. N.* **93**, 107; *C.* **1907** II, 1116; BENESCHOVSKY, *C.* **1907** II, 636; SCHÄFER, *Ch. Z.* **22**, 255, 404; MÖSLINGER, *Ch. Z.* **22**, 321; ECKSTEIN, *Ch. Z.* **22**, 351). — Bestimmung der Weinsäure in weinsäurehaltigen Rohmaterialien durch Ausziehen mit Schwefelsäure und direktes Fällen mit Kaliumacetat: MOSZCZENSKI, *C.* **1898** I, 1040.

Zur Bestimmung des Weinsteins in Rohweinstein und Weinhefe versetzt KLEIN (*Fr.* **24**, 386) den konz. wäßr. Extrakt mit Kaliumchlorid und titriert den ausgeschiedenen Weinstein.

Abscheidung des Weinsteins und der Weinsäure im Wein durch Zusatz von Äther-Alkohol: BERTHELOT, FLEURIEU, *Fr.* **3**, 216; vgl. KISSEL, *Fr.* **8**, 412; PICCARD, *Fr.* **21**, 424; AMTHOR, *Fr.* **21**, 195; NESSLER, BARTH, *Fr.* **21**, 60; **22**, 159; KAYSER, *Fr.* **22**, 123; **23**, 29; MUSSET, *Fr.* **24**, 279; FERRARI, *Fr.* **24**, 279; JAY, *Bl.* [3] **17**, 626. Andere Verfahren zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure im Wein: MAGNIER DE LA SOURCE, *C.* **1896** II, 565; **1898** I, 149; BRIAND, *C.* **1897** II, 919.

Volumetrische Bestimmung der Weinsäure in Weinstein und Weinhefen mittels Bariumbromids: POZZI-ESCOT, *C. r.* **146**, 1031.

Bestimmung der Weinsäure in Fruchtsäften, Weinstein usw.: FLEISCHER, *Fr.* **13**, 328. Bestimmung der Weinsäure in Salzen und technischen Produkten: CHAPMAN, WHITTERIDGE, *C.* **1907** II, 185.

Bestimmung in Früchten und Gemüsen: ALBAHARY, *C. r.* **144**, 1232.

Bestimmung von Weinsäure neben Bernsteinsäure und Äpfelsäure im Wein: SCHMITT, HIEPE, *Fr.* **21**, 539. Bestimmung in Fruchtsäften neben Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Tannin und anderen Produkten: MESTREZAT, *C. r.* **143**, 185. Trennung von Bernsteinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure in Wein, Obst- und Fruchtsäften: JÖRGENSEN, *C.* **1907** I, 1224; **1909** I, 1607.

Berechnung der Weinsäure und Art ihrer Bindung im Wein: KULISCH, KOHLMANN, HÄPPNER, *Z. Ang.* **11**, 1143; HUBERT, *C.* **1906** I, 605.

Additionsverbindung der Weinsäure.

Verbindung von Weinsäure mit l-Äpfelsäure $C_8H_{12}O_{11} = C_4H_6O_6 + C_4H_6O_5$. Krystalle (ORDONNEAU, *Bl.* [3] **23**, 10). — Vgl. S. 497 Verbindung von weinsaurem mit äpfelsaurem Calcium.

Salze der d-Weinsäure (d-Tartrate).

(Bearbeitet von Dr. E. DEHN.)

Vorbemerkung: Die Salze sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) angeordnet. Salze mit mehreren basischen Bestandteilen findet man bei demjenigen Element, das in jener Liste die späteste Stelle einnimmt; sofern hiervon aus besonderen Gründen abgewichen ist, findet sich an dieser systematisch spätesten Stelle ein Hinweis. Zur Erleichterung der Übersicht ist an mehreren Stellen die Zugehörigkeit von Komplexsalzen bezw. Doppelsalzen zu einem und demselben Typus dadurch hervorgehoben, daß an den Beginn der Reihe das Zeichen ●, an den Schluß das Zeichen ● ● gesetzt ist.

Die Zitate, welche sich unmittelbar an die Formel der einzelnen Salze anschließen, weisen auf Literaturstellen hin, welche die Bildung, Darstellung und Zusammensetzung betreffen.

Von den sauren Alkalitartraten $Me^{I}C_4H_5O_6$ („Alkaliditartraten") sind das Ammonium- und Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Die neutralen Alkalitartrate sind leicht, die neutralen Tartrate der übrigen Metalle schwer oder nicht in Wasser löslich.

Über das optische Drehungsvermögen der einfachen Tartrate und seine Beeinflussung durch Zusätze, welche Komplexsalzbildung bewirken, vgl. S. 485—486.

NH_4 $(NH_4)C_4H_5O_6$ (DULK, *A.* **2**, 52; DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 369). Rhombisch bisphenoidisch (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 141; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 445; *C. r.* **35**, 177;

A. ch. [3] **38**, 445; HAHN, *Ar.* **147**, 42; v. KRAATZ-KOSCHLAU, *Z. Kr.* **24**, 634; GOSSNER, zitiert von *Groth, Ch. Kr.* **3**, 321). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339). Brechungsindices: TOPSOE, CHRISTIANSEN, *A. ch.* [5] **1**, 17, 64, 97. D: 1,680 (SCHIFF, *A.* **112**, 89). Löslich in 45,6 Tln. Wasser von 15° (PA., *A. ch.* [3] **38**, 464). Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; LONG, *Am. Soc.* **23**, 815. Optisches Drehungsvermögen in Glycerin: LONG. Über die Veränderung beim Erhitzen auf 200° vgl. LORIN, *Bl.* [2] **14**, 368. — $(NH_4)C_4H_5O_6 + HF$ (WEINLAND, STILLE, *C.* **1903** II, 826; *A.* **328**, 152). Platten, die an der Luft verwittern. Schwer löslich in Wasser. — $(NH_4)C_4H_5O_6 + (NH_4)C_4H_5O_5$ (Ammonium-di-d-tartrat + Ammonium-di-l-malat) (PASTEUR, *C. r.* **35**, 179; *A. ch.* [3] **38**, 461). *B.* Krystallisiert beim Abkühlen einer Lösung von 1 Tl. Tartrat und 2 Tln. Malat in 15 Tln. heißem Wasser. Löslich in der 11,8 fachen Menge Wasser von 15°. — $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (DULK, *A.* **2**, 50; DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 370; vgl. auch: PASTEUR, *A. ch.* [3] **42**, 421; WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 625). Monoklin sphenoidisch (NEUMANN, *A.* **2**, 50; DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 136; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 443; **38**, 450; **42**, 422; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **96**, 23; v. KRAATZ-KOSCHLAU, *Z. Kr.* **24**, 635; GOSSNER, zitiert von *Groth, Ch. Kr.*, **3**, 325). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339). D: 1,566 (SCHIFF, *A.* **112**, 89). 1,523 (BUIGNET, *J.* **1861**, 15), 1,601 (W., *Z. Kr.* **10**, 625), 1,608 (KRICKMEYER, *Ph. Ch.* **21**, 76). Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; SONNENTHAL, *M.* **12**, 614; PŘIBRAM, *M.* **14**, 742; LONG, *Am. Soc.* **23**, 815. Optisches Drehungsvermögen in Glycerin: LONG. Über die Veränderung beim Erhitzen auf 200° vgl. LORIN, *Bl.* [2] **14**, 368

$NH_3 \cdot OH$ $2NH_2 \cdot OH + C_4H_6O_6$ (weinsaures Hydroxylamin) (LOSSEN, *A. Spl.* **6**, 233). Perlmutterglänzende Blättchen.

Li $LiC_4H_5O_6 + 1^1/_2H_2O$ (DULK, *A.* **2**, 47). Rhombisch bisphenoidisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 396; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 323). Leicht löslich in Wasser (D.). Optisches Drehungsvermögen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076. — $Li_2C_4H_4O_6$ (DULK, *A.* **2**, 47). Leicht löslich in Wasser (D.). Optisches Drehungsvermögen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; SONNENTHAL, *M.* **12**, 615; PŘIBRAM, *M.* **14**, 742. — $Li(NH_4)C_4H_4O_6 + {}^1/_2$ oder $1H_2O$ (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1084). Rhombisch bisphenoidisch (WYROUBOW, *A. ch.* [4] **10**, 456; SCACCHI, zitiert in *Groth, Ch. Kr.* **3**, 331). 100 g wäßr. Lösung von 20° enthalten 14,186 g Salz (SCHL.).

Na $NaC_4H_5O_6 + H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 368). Rhombisch bisphenoidisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 448; BRIO, *J.* **1867**, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 323). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339). 100 Tle. gesättigter wäßr. Lösung enthalten bei 0,5° 4,14 g, bei 2,5° 4,87 g, bei 16,6° 6,10 g, bei 18° 6,34 g, bei 23° 6,84 g, bei 30° 8,42 g wasserfreies Salz (MAKOWEZKI, Ж. **38**, 771; *C.* **1907** I, 302). Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; THOMSEN, *J. pr.* [2] **34**, 83; SONNENTHAL, *M.* **12**, 617; PŘIBRAM, *M.* **14**, 742; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 395. Zersetzungspunkt: 234° (COOPER, *Am.* **23**, 260). — $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (D., P., *A. ch.* [3] **5**, 368; vgl. VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* **23**, 35, 54). Rhombisch bisphenoidisch (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 144; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 448; **38**, 459; SCHABUS, *J.* **1854**, 396; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 332). Triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52; GERNEZ, *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 552). D_4^0: 1,818 (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **19**, 172; vgl. BUIGNET, *J.* **1861**, 15). Löslich in 3,46 Tln. Wasser von 6°, in 2,28 Tln. von 24°, in 1,75 Tln. von 38°, in 1,5 Tln. von 42,5° (OSANN, zitiert in *Gmel.-Kraut* **2**, Abt. 1, 455). Siedepunkt der wäßr. Lösung: GERLACH, *Fr.* **26**, 452. D der wäßr. Lösung bei 19,5°: KREMERS, *Fr.* **8**, 291; bei 20°: PŘ., GL., *M.* **19**, 173. Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; THOMSEN, *J. pr.* [2] **34**, 76; **35**, 145; SONNENTHAL, *M.* **12**, 613; PŘIBRAM, *M.* **14**, 742; PŘ., GL., *M.* **19**, 173; PATTERSON, *Soc.* **85**, 1117, 1143. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 107. — $Na(NH_4)C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (MITSCHERLICH, *Ann. d. Physik* **57**, 484; *A.* **44**, 289). Läßt sich aus übersättigten Lösungen von Natriumammoniumracemat (S. 524) zur Abscheidung bringen, wenn man diese mit Krystallen von Natriumammonium-d-tartrat (GERNEZ, *C. r.* **63**, 843; *A.* **143**, 376) oder Ammonium-d-tartart, Natrium-d-tartrat, Kalium-d-tartrat, Ammonium-l-malat, l-Asparagin (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3035) impft Über Krystallisation des Natriumammonium-d-tartrates aus Lösungen des Racemates vgl. auch KIPPING, POPE, *P. Ch. S.* No. 193; *Soc.* **95**, 103. Rhombisch bisphenoidisch (PASTEUR, *A. ch* [3] **24**, 450; **28**, 60; **38**, 451; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **96**, 35; vgl. *Groth. Ch. Kr.* **3**, 333). Triboluminescent (GERN., *C. r.* **140**, 1339). D: 1,58 (MITSCHERLICH, *Ann. d. Physik* **57**, 484), 1,587 (SCHIFF, *A.* **112**, 89). 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung von 0° enthalten 21,2 Tle. krystallisiertes Salz (PA.). Brechungsindices: WYROUBOW, *Z. Kr.* **11**, 201; LAVENIR, *Z. Kr.* **26**, 222; DES CLOIZEAUX, zitiert in *Groth, Ch. Kr.* **3**, 334. Optisches Drehungsvermögen in

festem Zustand: DUFET, *C.* **1905** I, 554; in gelöstem Zustande: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; D. Das Salz spaltet sich bei 59° in Natriumtartrat und Ammoniumtartrat (VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* **23**, 48). — $NaLiC_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK, *A.* **2**, 49; SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1082). Nadeln (SCH.). 100 g wßr. Lösung von 20° enthalten 19,965 g Salz (SCH.).

K $KC_4H_5O_6$ (Weinstein, Cremor tartari, Tartarus depuratus) (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 365). Über Vorkommen vgl. S. 482 f. Tamarindenpaste enthält ca. 7% Weinstein (REMEAUD, *C.* **1906** I, 1843). — *B.* Durch Einw. reiner Weinsäure auf neutrales Kaliumtartrat (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 537; CARLES, *C.* **1907** I, 1705). — *Darst.* Der beim Gären des Mostes sich absetzende rohe Weinstein (Tartarus crudus) wird durch Lösen in heißem Wasser, Filtrieren, Umkrystallisieren und Behandeln mit Eiweiß und Tierkohle in den reinen Weinstein übergeführt. Über neuere Darstellungsweisen vgl.: GLADYSS, D. R. P. 116090; *C.* **1901** I, 69; California Prod. Comp., D. R. P. 177173; *C.* **1906** II, 1790. Rhombisch bisphenoidisch (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 142; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 447; SCHABUS, *J.* **1850**, 377; COOKE, *J.* **1880**, 805; v. KRAATZ-KOSCHLAU, *Z. Kr.* **24**, 634; JAKOWLEWA, *Z. Kr.* **32**, 303; GOSSNER, zitiert in *Groth, Ch. Kr.* **3**, 318). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52). D: 1,943 (SCHA., *J.* **1850**, 378), 1,973 (SCHIFF, *A.* **112**, 89), 1,956 (BUIGNET, *J.* **1861**, 15). Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen: ALLUARD, *C. r.* **59**, 503; CHANCEL, *C. r.* **60**, 409; KISSEL, *Fr.* **8**, 410; WARINGTON, *Soc.* **28**, 946; BABO, PORTELE, *Fr.* **22**, 109; BORNTRÄGER, *Fr.* **25**, 334; BLAREZ, *C. r.* **112**, 434; ROELOFSEN, *Am.* **16**, 467; vgl. auch BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 537; siehe auch die nachfolgende Tabelle. Löslichkeit in alkoholhaltigem Wasser bei verschiedenen Temperaturen: CH., *C. r.* **60**, 409; BA., PORT., *Fr.* **22**, 109; R., *Am.* **16**, 467; bei verschiedenen Konzentrationen: KISSEL, *Fr.* **8**, 411; WENGER, *Am.* **14**, 625; R., *Am.* **16**, 467; vgl. HEIDENHAIN, *Fr.* **27**, 685; siehe auch die folgende Tabelle.

100 ccm der gesättigten Lösungen enthalten g Salz

bei	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	75°	100°	
in Wasser als Lösungsmittel:	0,370	0,376	—	0,843	1,020	1,450	1,931	3,580	5,850	g (B., P., *Fr.* **22**, 109);
	0,301	0,411	0,490	0,541	0,692	0,959	1,248	—	—	g,
in 10%ig. Alkohol als „	0,173	0,270	0,293	0,364	0,399	0,536	0,872	—	—	g,
in 50%ig. „ „ „	0,060	0,064	0,070	0,070	0,085	0,102	0,128	—	—	g,
in 90%ig. „ „ „	0,062	0,062	0,064	0,047	0,047	0,017	0,015	—	—	g, (R., *Am.* **16**, 467).

Über die Löslichkeit in Säuren vgl.: WAR., *Soc.* **28**, 947; OSTWALD, *J. pr.* [2] **29**, 49; BORN., *Fr.* **25**, 345, 348 ff.; H., *Fr.* **27**, 694 Über die Löslichkeit in Salzlösungen vgl.: WAR., *Soc.* **28**, 947; BORN., *Fr.* **25**, 335, 341, 346 ff.; H., *Fr.* **27**, 689; BL., *C. r.* **112**, 434. Optisches Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; SONNENTHAL, *M.* **12**, 616; PŘIBRAM, *M.* **14**, 742; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 537. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 466. — Wegen der Schwerlöslichkeit dient die Bildung des Weinsteins zum analytischen Nachweis sowohl der Weinsäure (vgl. S. 490) wie des Kaliums. Nachweis und Bestimmung von Blei im Weinstein: GADAIS, *C.* **1905** I, 1276. Über andere Prüfungsmethoden vgl. auch Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [1910], S. 509.

$K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (Kalium tartaricum) (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 366; BERLIN, *Ar.* **102**, 257; HANKEL, *Ann. d. Physik* **53**, 620). Monoklin sphenoidisch (DE LA P., *A. ch.* [3] **3**, 143; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **96**, 19; MARIGNAC, *J.* **1855**, 472; v. KR.-KO., *Z. Kr.* **24**, 635; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 328; vgl auch PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 446; **38**, 448). Triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52). D_4^{20}: 1,984 (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **19**, 162; vgl. SCHIFF, *A.* **112**, 89; BUIGNET, *J.* **1861**, 15; KRICKMEYER, *Ph. Ch.* **21**, 76). Löslich in 0,75 Tln. Wasser von 2°, in 0,66 Tln. von 14°, in 0,63 Tln. von 23°, in 0,47 Tln. von 64° (OSANN, zitiert in *Gmel.-Kraut,* **2**, Abt. 1, 171); Lösungswärme: PICKERING, *Soc.* **51**, 317. Spez. Gew. wäßr. Lösungen (bei ca. 20°): KREMERS, *Fr.* **8**, 291; PŘ., GL., *M.* **19**, 163. Siedepunkt wäßr. Lösungen: LEGRAND, *A.* **17**, 35; GERLACH, *Fr.* **26**, 453. Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] **34**, 88; SONNENTHAL, *M.* **12**, 612; PŘIBRAM, *M.* **14**, 742; PŘ., GL., *M.* **19**, 164; PATTERSON, *Soc.* **85**, 1118, 1144. Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* **140**, 782. — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [1910], S. 295.

$KNH_4C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (Tartarus ammoniatus) (DULK, *A.* **2**, 52; DUM., PI., *A. ch.* [3] **5**, 371; PA., *A. ch.* [3] **24**, 450; vgl. RA., *Ann. d. Physik* **96**, 25). Stellt nach RA. Mischkrystalle vor; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 315. Krystallographisches: DE LA P., *A. ch.* [3] **3**, 144; PA., *A. ch.* [3] **24**, 450; **38**, 448; RA.). D: 1,700 (SCHIFF, *A.* **112**, 89). Leicht löslich in Wasser (DULK). Optisches Drehungsvermögen: LAND., *B.* **6**, 1076. — $KLiC_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK, *A.* **2**, 48). Rhombisch bisphenoidisch (v. LANG; SCACCHI; beide zitiert von *Groth, Ch. Kr.*

3, 330; WYROUBOW, *A. ch.* [4] **10**, 456; ZEPHAROVICH, *J.* **1860**, 251). Leicht löslich in Wasser (D.) — $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Seignettesalz, Rochellesalz, Tartarus natronatus). Vom Apotheker SEIGNETTE in La Rochelle 1672 entdeckt. Zur Zusammensetzung, namentlich hinsichtlich des Wassergehalts, vgl.: DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 370; SCHAFFGOTSCH, *Ann. d. Physik* **57**, 485; FRESENIUS, *A.* **53**, 234; BERLIN, *Ar.* **102**, 258. Über Reindarstellung s. auch WEITZEL, *A.* **5**, 294. Große, rhombisch bisphenoidische (HANKEL, *Ann. d. Physik* **49**, 502; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 450; **38**, 451; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **96**, 32; MÜTTRICH, *Ann. d. Physik* **121**, 194; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 332) Krystalle. D: 1,767 (SCHIFF, *A.* **112**, 89), 1,790 (BUIGNET, *J.* **1861**, 15). Brechungsvermögen des festen Salzes: MÜTTRICH, *Ann. d. Physik* **121**, 197; DES CLOIZEAUX, zitiert bei *Groth, Ch. Kr.* **3**, 333; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 357; LAVENIR, *Z. Kr.* **26**, 222. Drehungsvermögen in festem Zustande: DUFET, *C.* **1905** I, 554. Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339). Elektrische Untersuchungen am festen Salze: BOREL, *Z. Kr.* **25**, 382; POCKELS, *Z. Kr.* **27**, 444; HANKEL, LINDENBERG, *Z. Kr.* **27**, 515. Das krystallisierte Salz löst sich in 1,70 Tln. Wasser von 6° (FRESENIUS, *A.* **53**, 234). Siedepunkt verschiedener wäßr. Lösungen: GERLACH, *Fr.* **26**, 454. Spez. Gew. verschiedener wäßr. Lösungen bei 19,5°: KREMERS, *Fr.* **8**, 291. Optisches Drehungsvermögen wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076; TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] **34**, 89; LONG, *Am. Soc.* **23**, 815; DUFET, *C.* **1905** I, 554; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 397. Einw. von Alkalisalzen und von Thalliumsalzen auf das optische Drehungsvermögen: LONG, *C.* **1888**, 1604. $[\alpha]_D^{20}$: +28,85° in Glycerin (c = 5) (LONG, *Am. Soc.* **23**, 815). Erhitzt man das Salz, so erfolgt bei 55° Umwandlung in ein Gemisch von Kaliumtartrat und Natriumtartrat (VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* **23**, 33). Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [1910], S. 510.

Rb $RbC_4H_5O_6$ (ALLEN, *J. pr.* [1] **88**, 83; GRANDEAU, *A. ch.* [3] **67**, 231). Rhombisch bisphenoidisch (COOKE, *J.* **1864**, 391; **1880**, 805; VON LANG, *J.* **1867**, 463; GOSSNER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 320). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339). Löslich in 84,5 Tln. Wasser von 25° und 8,5 Tln. siedendem Wasser (Trennung des Caesiums vom Rubidium) (A.). Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: PŘIBRAM, *M.* **14**, 742. — $Rb_2C_4H_4O_6$. Trigonal trapezoedrisch (TRAUBE, *Z. Kr.* **30**, 403; vgl. WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 624; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 324). — Ist triboluminescent (GER., *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 552). D: 2,692 (W.), 2,658 (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **19**, 169). Löslich in 0,5 Tln. Wasser (RIMBACH, *Ph. Ch.* **16**, 672). D der wäßr. Lösungen bei 20°: PŘ., GL., *M.* **18**, 515. Optisches Drehungsvermögen wäßr. Lösungen: RIMBACH; PŘ., *M.* **14**, 742; PŘ., GL., *M.* **18**, 518. Elektrische Leitfähigkeit: RIMBACH. — $RbLiC_4H_4O_6 + H_2O$. Rhombisch bisphenoidisch (WY., *Z. Kr.* **10**, 623; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 331). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). D: 2,281 (W.). — $RbNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (PICCARD, *J. pr.* [1] **86**, 459). Rhombisch bisphenoidisch (P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 333).

Cs $CsC_4H_5O_6$ (ALLEN, *J. pr.* [1] **88**, 83). Rhombisch bisphenoidisch (COOKE, *J.* **1864**, 390; **1880**, 805; VON LANG, *J.* **1867**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 320). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 542). Löslich in 10,3 Tln. Wasser von 25° und in 1,02 Tln. siedendem Wasser (vgl. dagegen Löslichkeit des entsprechenden Rubidiumsalzes) (ALLEN). Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: PŘIBRAM, *M.* **14**, 742. — $Cs_2C_4H_4O_6$. Trigonal trapezoedrisch (TRAUBE, *Z. Kr.* **30**, 404; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 325). Optisches Drehungsvermögen: PŘIBRAM, *M.* **14**, 742.

Cu $CuC_4H_4O_6 + 3H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 372; WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 387; CANTONI, ZACHODER, *Bl.* [3] **33**, 747). Hellgrünes Pulver (W.; C., Z.). Löslich in 1715 Tln. kaltem und in 310 Tln. siedendem Wasser (W.); Löslichkeit in Wasser für Temperaturen zwischen 14° und 86°: C., Z., *Bl.* [3] **33**, 750. Über das optische Drehungsvermögen in alkalischer Lösung vgl. GROSSMANN, *C.* **1907** I, 25. — $[Cu(NH_3)_4]C_4H_4O_6$ (SCHIFF, *A.* **123**, 46; vgl. BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2351; HORN, *Am.* **39**, 218). Harte, amorphe, glasige Masse. Luftbeständig. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100—110° oder bei längerem Kochen der Lösung 2 Mol. Ammoniak, bei 150° den Rest. Warme Kalilauge fällt ein Gemenge von Cupro- und Cuprioxyd; Ferrosulfat scheidet Cuprooxyd ab, Kaliumferrocyanid einen hellroten, ammoniakhaltigen Niederschlag. Traubenzucker gibt beim Erwärmen kein Cuprooxyd. Wirkt, auch nach Versetzen mit Ammoniak, nicht auf Baumwolle. — $[Cu(NH_3)_4]C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2351; vgl. SCHIFF, *A.* **123**, 46; HORN, *Am.* **39**, 218). Tiefblaue Schuppen. Leicht löslich in Wasser. Verliert beim Erhitzen Wasser und etwas Ammoniak. Vermag noch 1 Mol. Cuprihydroxyd aufzunehmen unter Bildung von $[Cu(NH_3)_4]CuC_4H_2O_6$ (B., S.). — $[Cu(NH_3)_2]CuC_4H_2O_6 + 4H_2O$ (?) vgl. BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **33**, 819. — $[Cu(NH_3)_4]CuC_4H_2O_6$ (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2352; vgl. HORN, *Am.* **39**, 218). Lasurblaue, unter dem Mikroskop rautenförmige Kryställchen. Leicht löslich

in Wasser. — $[Cu(NH_3)_4]CuC_4H_2O_6 + 2H_2O$ (HORN, *Am.* **39**. 218; vgl. SCHIFF, *A.* **123**, 46; BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2351). — ● $CuNa_2C_4H_2O_6 + 2H_2O$ (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **33**, 817). *B.* Durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger 4%iger Natronlauge bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur oder durch 1-stündiges Digerieren konz. neutraler Natriumtartratlösung mit der berechneten Menge Kupferhydroxyd bei mäßiger Wärme und Verdunstenlassen der mit einer Mischung gleicher Teile Methyl- und Äthylalkohol bis zur Trübung versetzten Flüssigkeit über Ätzkali. Hellblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe und alkalischer Reaktion. Verliert bei 105° 1 Mol. Wasser und bei 130° nach längerer Zeit den Rest; wird beim Entwässern olivgrün und gibt auch mit Wasser eine grüne Lösung, die erst allmählich, schneller beim Erwärmen, wieder blau wird. — $CuNa_2C_4H_2O_6 + Na_4C_4H_2O_6 + 13H_2O$ (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2347). Blaue Krystalle. Unbeständig. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. Gibt bei vorsichtigem Erwärmen Wasser ab, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen. — $CuNa_2C_4H_2O_6 + Cu_2C_4H_2O_6 + 7H_2O$ (WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 389). Blaue Krystalle. Löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser mit neutraler Reaktion; unlöslich in Alkohol. Die blaue Lösung wird bei längerem Kochen grün, beim Erkalten unter Absatz von Cuprooxyd wieder blau. Zersetzt sich in alkalischer Lösung allmählich. — $CuK_2C_4H_2O_6 + K_4C_4H_2O_6 + 8H_2O$ (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2348). Lasurblaue Krystalle. Scheidet leicht etwas Cuprooxyd ab. Über die Einw. von Chlor und unterchlorigsauren Salzen vgl. MILLON, *C. r.* **55**, 513. ● ● — $Cu_4K_3C_{12}H_7O_{18} + 5H_2O$(?) (MASSON, STEELE, *Soc.* **75**, 729). *B.* Durch Fällen neutraler FEHLINGscher Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol. Blauer krystallinischer Niederschlag. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser (MA., ST.); die Lösung ist grünblau und wird erst auf Zusatz von Kalilauge tiefblau (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **33**, 820); sie zersetzt sich beim Stehen allmählich, beim Kochen sofort (MA., ST.). Zersetzt sich bei 100° unter Wasserabspaltung und Bildung von Cuprooxyd (MA., ST.). Einw. von Chlor oder unterchlorigsauren Salzen: MILLON, *C. r.* **55**, 513. — $CuK_2Na_4C_8H_4O_{12} + 11H_2O$ (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2349; STOLLE, MARRE, *C.* **1905** II, 615). Gehört zu den wirksamen Bestandteilen der FEHLINGschen Lösung (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **33**, 822; ST., MA.). Blaue Krystalle. Verliert bei 100° 6 Mol., bei 130° 9 Mol. Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen (B., SE.). — $CuK_3Na_3C_8H_4O_{12} + 11H_2O$ (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2349). Gehört zu den wirksamen Bestandteilen der FEHLINGschen Lösung (B., SE., *B.* **33**, 822; vgl. STOLLE, MARRE, *C.* **1905** II, 615). Blaue, monoklin sphenoidische (RABE, *B.* **32**, 2350; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 342) Krystalle. — Fehlingsche Lösung (vgl. Bd. I, S. 887, 890). Über die Zusammensetzung der in der FEHLINGschen Lösung anzunehmenden Cupri-alkali-tartrate s.: KAHLENBERG, *Ph. Ch.* **17**, 586; MASSON, STEELE, *Soc.* **75**, 725; BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **32**, 2350; **33**, 822; STOLLE, MARRE, *C.* **1905** II, 615. Zur Darstellung vgl. noch: FEHLING, *A.* **72**, 106; STÄDELER, KRAUSE, *J.* **1854**, 746; CLAUS, *J. pr.* [2] **4**, 63; LAGRANGE, *C. r.* **79**, 1005; MUNSON, WALKER, *Am. Soc.* **28**, 665. Wird im Licht unter Abscheidung von Cu_2O zersetzt (EDER, *M.* **6**, 499; BYK, *Ph. Ch.* **49**, 679); diese Zersetzung wird durch ultraviolettes Licht bewirkt (BYK); Maximum der Lichtabsorption: BYK, *Ph. Ch.* **49**, 681; vgl. BYK, *B.* **39**, 1244; *Ph. Ch.* **61**, 47. Über Beständigkeit beim Kochen vgl.: BOIVIN, LOISEAU, *C. r.* **79**, 1263; BU., SEITZ, *B.* **32**, 2351. Über die spontane Zersetzung durch Säuren, saure Phosphate (und Natriumdioxytartrat $Na_2C_4H_4O_8$) vgl.: ROSENTHALER, *Ar.* **241**, 589; REPITON, *C.* **1908** II, 729.

Ag $AgC_4H_5O_6 + H_2O$ (PERKIN, *Soc.* **51**, 365). Monoklin sphenoidisch (HAUSHOFER, *Soc.* **51**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 323). Löslich in heißer Weinsäurelösung, aus der es sich feinkrystallinisch in der Kälte ausscheidet. Wird beim Erhitzen mit Wasser trüb und geht in neutrales Silbertartrat über. Verliert bei 100° das Krystallwasser. — $Ag_2C_4H_4O_6$ (REDTENBACHER, LIEBIG, *A.* **38**, 132; WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 402; PARTHEIL, *Ar.* **241**, 418). Weißes Krystallpulver. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,2012 g, bei 25° 0,2031 g (P.); unlöslich in Alkohol (P.). Entwickelt beim Erwärmen CO_2 und Brenzweinsäure und hinterläßt metallisches Silber (R., L.). Wird durch trocknes Chlor unter Bildung von Silberchlorid schnell zersetzt (R., L.; ERDMANN, *J. pr.* [1] **25**, 505); leitet man das Chlor durch eine wäßr. Suspension des Salzes, so entstehen unter Entwicklung von CO_2 Silberchlorid und Weinsäure (E.). Entwickelt beim Erwärmen mit trocknem Ammoniak auf etwa 70° Ammoniumcarbonat-Nebel und hinterläßt einen schwarzen Rückstand von Silbercarbid und Ammoniumtartrat (E.); wäßr. Ammoniak scheidet aus der wäßr. Lösung des Salzes beim Kochen metallisches Silber ab (W.; vgl. CASSELMANN, *Ar.* **133**, 151). — $Ag_3Cu_4C_{12}H_9O_{19} + 9H_2O$(?) (MASSON, STEELE, *Soc.* **75**, 732).

Be $BeC_4H_4O_6 + 3H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* [2] **21**, 162; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3430). Kryställchen. Verliert bei 100° 2 Mol. Wasser und zersetzt sich beim Verdampfen der Lösung zur Sirupkonsistenz (A.). — $Be_3C_4H_2O_7 + 7H_2O$ (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3431). Optisches

Drehungsvermögen: R., I. — ● $(NH_4)_2[(Be_2O)(C_4H_4O_6)_2] + 2 H_2O$ (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3429). Glasige Masse. Optisches Drehungsvermögen: R., I. — $Na_2[(Be_2O)(C_4H_4O_6)_2] + 3 H_2O$ (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3429). Glasige Masse. — $K_2[(Be_2O)(C_4H_4O_6)_2] + 2 H_2O$ (ROSENHEIM, WOGE, *Z. a. Ch.* **15**, 305; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3429; vgl. TOCZYNSKI, *Z.* **1871**, 277). Glasige Masse. Optisches Drehungsvermögen: R., I. ● ● — ● $NH_4[(Be_2O)C_4H_3O_6] + 4^1/_2 H_2O$ (ROSENHEIM, WOGE, *Z. a. Ch.* **15**, 301, 302; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3426). Mikrokrystallinische Krusten. Leicht löslich in Wasser. Optisches Drehungsvermögen: R., I. Ist als Komplexsalz von der Zusammensetzung $NH_4 \cdot O_2C \cdot C_2H_2O_2Be \cdot CO_2 \cdot Be \cdot O \cdot Be \cdot O_2C \cdot C_2H_2O_2Be \cdot CO_2NH_4$ aufzufassen (R., I., *B.* **32**, 3428). — $Na[(Be_2O)C_4H_3O_6] + 4^1/_2 H_2O$ (ROSENHEIM, WOGE, *Z. a. Ch.* **15**, 301, 302; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3426, 3427). Mikrokrystallinische Krusten. Optisches Drehungsvermögen: R., I. Leitfähigkeit: R., I., *B.* **32**, 3429. — $K[(Be_2O)C_4H_3O_6] + 3 H_2O$ (R., W., *Z. a. Ch.* **15**, 301; R., I., *B.* **32**, 3426; vgl. T., *Z.* **1871**, 277). Prismen. Leichter löslich als das entsprechende Ammoniumsalz. Optisches Drehungsvermögen: R., I., *B.* **32**, 3426. Leitfähigkeit: R., I., *B.* **34**, 3429. ● ●

Mg $Mg(C_4H_5O_6)_2 + 4 H_2O$ (DULK, *A.* **2**, 60; vgl. dagegen MAKOWEZKI, Ж. **38**, 769; *C.* **1907** I, 302). Rhombisch bisphenoidisch (JOHNSEN, *Z. Kr.* **47**, 651; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 336). D: 1,72 (J.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15,5° 1,893 Tle. Salz (D.). — $MgC_4H_4O_6 + 5 H_2O$ (D.; MAKOWEZKI; MAKOWKA, *C.* **1908** I, 2207; J., *Z. Kr.* **47**, 650). Enthält nach DULK 3, nach MAKOWEZKI 4 Mol. Wasser. Monoklin sphenoidisch (J.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 340). D: 1,67 (J.). 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 18,3° 1,05 g wasserfreies Salz (MAKOWEZKI; vgl. DULK; MAKOWKA); wird noch schwerer löslich durch Zusatz von Ammoniak und Alkohol (MAKOWKA). Leicht löslich in wäßr. Weinsäure (MAKOWEZKI). Optisches Drehungsvermögen: LANDOLT, *B.* **6**, 1076. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 537. — $Mg_2C_4H_2O_6 + 3 H_2O$ (W. MAYER, *A.* **101**, 166; vgl. dagegen JOHNSEN, *Z. Kr.* **47**, 651). *B.* Aus Alkalimagnesiumtartraten durch überschüssiges Ammoniak (MAYER). Krystallpulver. Löslich in 4100 Tln. reinem oder ammoniakhaltigem Wasser (MAYER; MAKOWKA, *C.* **1908** I, 2207), leichter löslich bei Gegenwart von Ammoniumchlorid (MAYER); von seiner Schwerlöslichkeit wird zur Bestimmung und Trennung der Weinsäure von anderen organischen Säuren (Äpfelsäure, Bernsteinsäure usw.) Gebrauch gemacht (v. FERENTZY, *Ch. Z.* **31**, 1118; MAKOWKA). — ● $MgNa_2(C_4H_4O_6)_2 + 10 H_2O$ (DULK, *A.* **2**, 61). Monokline Prismen (DULK; NEUMANN; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 316). — $MgK_2(C_4H_4O_6)_2 + 8 H_2O$ (THÉNARD, *A. ch.* [1] **38**, 32; DULK, *A.* **2**, 60). Kleine Krystalle. ● ●

Ca $CaH_6(C_4H_4O_6)_4$ (MERCK; vgl. *Z. Kr.* **30**, 134). Rhombisch (bisphenoidisch) (EPPLER, *Z. Kr.* **30**, 134; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 334). D^{19}: 1,851 (E.). — $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 2 H_2O$ (DULK, *A.* **2**, 58; FRISCH, *J. pr.* [1] **97**, 286; BENRATH, *J. pr.* [2] **72**, 239). Rhombische (DULK) Krystalle. Reagiert und schmeckt stark sauer (B.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15,6° 0,710 Tle. wasserfreies Salz; leichter löslich in heißem Wasser (DULK). Geht beim Übergießen mit Wasser in neutrales Calciumtartrat über (B.; vgl. DULK). — $CaC_4H_4O_6 + 4 H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 372). *V.* Findet sich in vielen Pflanzen, Sennesblättern (CASSELMANN, *Ar.* **133**, 148), Weintrauben usw. Über die Bildung von Calciumtartrat durch Wechselwirkung zwischen saurem Kaliumtartrat und Calciumsulfat im Hinblick auf den Vorgang beim „Gypsen“ des Mosts vgl.: BUSSY, BUIGNET, *C. r.* **60**, 200; *J.* **1865**, 830; CHANCEL, *C. r.* **60**, 408. *Darst.:* FRISCH, *J. pr.* [1] **97**, 287; ANSCHÜTZ, *A.* **226**, 200; PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 417; HERZ, MUSS, *B.* **36**, 3715; CANTONI, ZACHODER, *Bl.* [3] **31**, 1122; CANTONI, JOLKOWSKY, *Bl.* [4] **1**, 1181. Rhombisch bisphenoidisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 449; **38**, 459; RAMMELSBERG, Handbuch der krystallographischen Chemie [Leipzig 1855], S. 314; HINTZE, *A.* **226**, 201; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 340). Schwer löslich in kaltem, löslicher in heißem Wasser. Löslichkeit in Wasser: CASSELMANN, *Ar.* **133**, 151; MOHR, *J.* **1865**, 393; SCHMITT, HIEPE, *Fr.* **21**, 536; PAR., HÜ., *Ar.* **241**, 417; HERZ, MUSS, *B.* **36**, 3716; CAN., Z., *Bl.* [3] **31**, 1124; **33**, 749. 50,052 ccm der bei 26° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0219 g (HE., MU.); 100 g Wasser lösen bei 18° 0,0185 g, bei 25° 0,02948 g wasserhaltiges Salz (PAR., HÜ.). 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,0187 g, bei 25° 0,02352 g wasserhaltiges Salz (PAR., HÜ.). Löslichkeit in Essigsäure: HE., MU., *B.* **36**, 3716. Leicht löslich in mäßig warmer Kalilauge oder Natronlauge, daraus beim Kochen niederfallend (OSANN, *Gm.* **2**, 397, 398). Löslich in weinsauren Alkalien (HORNEMANN, *Gm.* **2**, 397) und in Ammoniumsalzen (BRET, *A.* **23**, 133). Verhalten zu Lösungen der Alkalichloride: CAN., J., *Bl.* [4] **1**, 1181. — $CaC_4H_4O_6 + CaC_4H_4O_5 + 6 H_2O$ (bei 100°) (Verbindung von weinsaurem mit äpfelsaurem Calcium) (ORDONNEAU, *Bl.* [3] **6**, 262; **23**, 9, 12). Existiert in zwei Formen: α-Form. Nadeln. β-Form. Tafeln.

Sr $SrH_6(C_4H_4O_6)_4$ (WYROUBOW, *A. ch.* [4] **10**, 459). Rhombisch bisphenoidisch (SCACCHI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 335; WYR.). Zerfällt durch Wasser in neutrales Tartrat und freie

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 492.

Säure (WYR.). — $Sr(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$. Asymmetrisch (SCACCHI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 335; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 10, 460). — $Sr(C_4H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Existiert in zwei Modifikationen: Monoklin sphenoidisch und asymmetrisch (SCACCHI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 337). — $SrC_4H_4O_6 + 3H_2O$ (DULK, *A.* 2, 55; MARIGNAC, *J.* 1859, 286; HERZ, MUSS, *B.* 36, 3716; CANTONI, ZACHODER, *Bl.* [3] 31, 1122). Monoklin sphenoidisch (MARIGNAC; SCACCHI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 339; v. KRAATZ-KOSCHLAU, *Z. Kr.* 24, 635). Löslichkeit in Wasser: D.; H., MU.; C., Z., *Bl.* [3] 31, 1124; 33, 749. Löslichkeit in Essigsäure: H., MU. — ● $Sr(NH_4)_2(C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1859, 287). Rhombisch bisphenoidisch (M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 341). — $SrNa_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK, *A.* 2, 56). Amorph. Löslich in 1,4 Tln. Wasser von 15,6°. — $SrK_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK, *A.* 2, 55). ● ●

Ba $BaH_6(C_4H_4O_6)_4$. Rhombisch bisphenoidisch (SCACCHI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 335). — $Ba(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$ (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 240). Krystallinisch. Zersetzt sich mit Wasser in neutrales Bariumtartrat und Weinsäure. — $BaC_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK, *A.* 2, 53; VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1859, 288; HERZ, MUSS, *B.* 36, 3716; PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* 241, 418; CANTONI, ZACHODER, *Bl.* [3] 31, 1121; BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 240). Nach H., M. ohne Krystallwasser. Fällt amorph aus und ist in dieser Form ziemlich löslich in Wasser, wird aber bald krystallinisch (vgl. dagegen H., M.) und schwer löslich (V., R.). Löslichkeit in Wasser: V., R.; H., M.; P., H.; C., Z., *Bl.* [3] 31, 1124; 33, 749. 50,052 ccm bei 26° gesättigter wäßr. Lösung enthalten 0,0323 g wasserfreies Salz (H., M.); 100 g Wasser lösen bei 18° 0,0256, bei 25° 0,0270 g wasserhaltiges Salz (P., H.). Löslichkeit in Alkohol: P., H. Löslichkeit in Essigsäure: H., M. Verhalten zu Lösungen der Alkalichloride: CANTONI, JOLKOWSKY, *Bl.* [4] 1, 1181. — ● $BaNa_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK, *A.* 2, 54). Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $BaK_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK, *A.* 2, 53). Schwer löslich in Wasser. ● ●

Zn $ZnC_4H_4O_6 + 2H_2O$ (WERTHER, *J. pr.* [1] 32, 401; SCHIFF, *A.* 125, 146; FRISCH, *J. pr.* [1] 97, 286; CANTONI, ZACHODER, *Bl.* [3] 33, 747). Hellgelbes Krystallmehl. Sehr wenig löslich in Wasser; Löslichkeit in Wasser zwischen 14° und 86°: C., Z., *Bl.* [3] 33, 750. Löslich in Alkali (W.), Ammoniumsalzlösungen (F.) und Weinsäurelösung (F.); unlöslich in wäßr. Natriumcarbonat (W.). — $Zn_2C_4H_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (FRISCH, *J. pr.* [1] 97, 285). Pulver. Unlöslich in Wasser, Weinsäure, Ammoniumsalzen.

Hg Mercurotartrat (H. ROSE, *Ann. d. Physik* 53, 126; WERTHER, *J. pr.* [1] 32, 402. Vgl. *Gmel.-Kraut* 5, Abt. 2, 830). Weißes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. Oxydiert sich beim Kochen mit Wasser unter geringer Metallabscheidung. — Mercurotartrat-Ammoniake. Vgl. darüber *Gmel.-Kraut* 5, Abt. 2, 847.

Mercuritartrat (WERTHER, *J. pr.* [1] 32, 402. Vgl. *Gmel.-Kraut*, 5, Abt. 2, 831). Gelblichweiße feine Körner. Sehr wenig löslich in Wasser (W.). Zerfällt beim Kochen seiner wäßr. Lösung in Mercurotartrat, freie Weinsäure, Glyoxal und Kohlensäure (GUERBET, *C. r.* 146, 134; *Bl.* [4] 3, 429). Zersetzt sich mit Alkalien unter Bildung von Mercuro- und Mercurioxyd (W.). — Mercuritartrat-Ammoniake. Vgl. hierüber *Gmel.-Kraut* 5, Abt. 2, 847, 848. — $(NHg_2)_2C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (Dimercuriammonium-tartrat) (BALESTRA, *G.* 22 II, 566; vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* 29, 65). *B.* Aus Mercuritartrat und Ammoniak oder Ammoniumtartrat und gelbem Mercurioxyd. Farblose Warzen. Unlöslich in Wasser; löslich in Salzsäure und Lösungen von Kaliumjodid, Natriumthiosulfat, Ammoniumacetat und -tartrat. Im Licht veränderlich. — $2(NHg_2)_2C_4H_4O_6 + (NH_4)_2C_4H_4O_6 + H_2O$ (BALESTRA, *G.* 22 II, 567; vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* 29, 65). Weiß; amorph. Gleicht in den Eigenschaften dem Dimercuriammoniumtartrat (B.). — $(NH_2Hg)[NH(Hg \cdot OH)Hg]C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (HIRZEL, *A.* 84, 263; FRANKLIN, *Am. Soc.* 29, 65). Weißer Niederschlag (H.).

B $B(C_4H_5O_6)_3 + 3H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] 19, 559. Vgl. ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* 48, 206 Anm.). Prismen. Leicht löslich in Wasser. Optisches Drehungsvermögen: B. — $K_3B(C_4H_4O_6)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] 19, 557. Vgl. ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* 48, 206 Anm.). Löslich in 16 Tln. siedendem Wasser. Optisches Drehungsvermögen: B. — ● $Na(BO)C_4H_4O_6$ (DUVE, *J.* 1869, 540). Amorph. Optisches Drehungsvermögen: LANDOLT, *B.* 6, 1078. — $K(BO)C_4H_4O_6$ (DULK, *A.* 2, 43; SOUBEIRAN, *A.* 31, 192; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 206; DUVE, *J.* 1869, 540; MARTENSON, *Ar.* 188, 202). Optisches Drehungsvermögen unter verschiedenen Bedingungen: LANDOLT, *B.* 6, 1078; LONG, *C.* 1889 II, 867; *Am. Soc.* 23, 815; GROSSMANN, *Ph. Ch.* 57, 551. ● ● — ● $Na_2(BO)C_4H_3O_6$ (DUVE, *J.* 1869, 540). Amorph. — $K_2(BO)C_4H_3O_6$ (DUVE, *J.* 1869, 540; vgl. SOUBEIRAN, *A.* 31, 193). — $K_2(BO)C_4H_3O_6 + Na(BO)C_4H_4O_6$ (Tartarus boraxatus) (DULK,

A. **2**, 39; DUVE, *J.* **1869**, 540, 541). *Darst.* Durch Eindampfen einer mit Weinstein versetzten Boraxlösung. — $Ba(BO)C_4H_3O_6$ (DUVE, *J.* **1869**, 540). ● ● — ● $Na_2(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE, *J.* **1869**, 540). Amorph. — $K_2(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE, *J.* **1869**, 540; vgl. SOUBEIRAN, *A.* **31**, 193). — $Ba(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE, *J.* **1869**, 540). ● ●

Al $Al(C_4H_5O_6)_3 + 3\,H_2O$ (WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 403; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 567. Vgl. ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 206 Anm.; GROSSMANN, *Ph. Ch.* **57**, 542). Prismen (B.). Löslich in gleichen Teilen Wasser (B.). Optisches Drehungsvermögen: B. — $NH_4(AlO)C_4H_4O_6$ (HANUŠ, QUADRAT, *Z. a. Ch.* **63**, 313). Weißer amorpher Niederschlag. Über die Strukturformel s. H., Q. — $K_3Al(C_4H_4O_6)_3 + {}^1/_2\,H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 565; vgl. THÉNARD, *A. ch.* [1] **38**, 33; WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 403. Vgl.: ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 206 Anm.; GROSSMANN, *Ph. Ch.* **57**, 542). Krystallinisch. Löslichkeit und optisches Drehungsvermögen: B.

Tl $TlC_4H_5O_6$ (KUHLMANN, *C. r.* **55**, 608; CARSTANJEN, *J. pr.* [1] **102**, 141). Rhombisch bisphenoidisch (DE LA PROVOSTAYE, *C. r.* **55**, 610; V. LANG, *J.* **1867**, 463; LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 334; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 322). Triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339). D: 3,496 (L., D. CL.). Löslich in 122 Tln. Wasser von 15° und in 6 Tln. Wasser von 101° (L., D. CL.). Optisches Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen: LONG, *C.* **1889** II, 867; PŘIBRAM, *M.* **14**, 742. — $Tl_2C_4H_4O_6$ (KUHLMANN, *C. r.* **55**, 608; CARSTANJEN, *J. pr.* [1] **102**, 140; GLÜCKSMANN, *Z. Kr.* **23**, 566). Existiert in zwei krystallographisch verschiedenen Modifikationen (CA.; HERBETTE, *C.* **1906** II, 970; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 327): a) Monoklin sphenoidisch; D: 4,734 bezw. 4,74 (WYROUBOW, *Z. Kr.* **13**, 648; SCHABIZER, *Z. Kr.* **23**, 566; vgl. DE LA PROVOSTAYE, *C. r.* **55**, 611); b) trigonal trapezoedrisch; D: 4,80; linksdrehend (HE., *Z. Kr.* **45**, 279). Triboluminescenz: GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339. Leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion; schwer löslich in Alkohol (CA.). Optisches Drehungsvermögen von Lösungen verschiedener Konzentration: PŘIBRAM, *M.* **14**, 742, 743. — $Tl_2C_4H_4O_6 + {}^1/_2\,H_2O$ (LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 335; GLÜCKSMANN, *Z. Kr.* **23**, 568). Existiert in zwei krystallographisch verschiedenen Modifikationen (HE., *C.* **1906** II, 970; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 329): a) Monoklin sphenoidisch (L., D. CL.; SCHABIZER, *Z. Kr.* **23**, 569); D: 4,658 (L., D. CL.); D^{23}: 4,5991 (SCH.); b) rhombisch bisphenoidisch (HE., *Z. Kr.* **45**, 280). Optisches Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen: LONG, *C.* **1889** II, 867. Das rhombische Salz bildet mit dem isomorphen Kaliumtartrat eine einzige Reihe von Mischkrystallen (HE.); deren optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: LONG. — ● $Tl(NH_4)C_4H_4O_6$. Optisches Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen: LONG. — $TlLiC_4H_4O_6 + H_2O$. Rhombisch bisphenoidisch (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 624; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 331). Triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). Optisches Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen: LONG, *C.* **1889** II, 867. — $TlNaC_4H_4O_6 + 4\,H_2O$ (LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 338). Rhombisch bisphenoidisch (LA., DES CL.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 334). Triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). D: 2,580; leicht löslich in Wasser (LA., DES C.). Optisches Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen: LONG, *C.* **1889** II, 867. ● ● — $Tl_3Na(C_4H_4O_6)_2$. Rhombisch bisphenoidisch (LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 340; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 324). D: 4,145.

Y $YH(C_4H_4O_6)_2 + 3\,H_2O$ (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] **18**, 296). Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Y_2(C_4H_4O_6)_3 + 5\,H_2O$ (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 87). Flockiger Niederschlag, der beim Digerieren in der Wärme krystallisiert wird. Unlöslich in Wasser. Löslichkeit in Weinsäurelösung und in Ammoniumtartratlösung: H., *Z. a. Ch.* **53**, 88.

La $La_2(C_4H_4O_6)_3 + aq$ (CZUDNOWICZ, *J. pr.* [1] **80**, 39; CLEVE, *Bl.* [2] **21**, 202; HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 87). Mit 3 (CLEVE) und 9 (CZUDNOWICZ; HOLMBERG) Mol. Wasser. Voluminöser Niederschlag (CZ.; CL.; H.), der allmählich krystallinisch wird (CL.; H.). Sehr wenig löslich in Wasser; Löslichkeit: RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* **67**, 192. Löslich in Säuren (CL.); leicht löslich in Weinsäurelösung und in Ammoniumtartratlösung (CZ.; H.). Leitfähigkeit: R., SCH.

Ce $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + aq$ (CZUDNOWICZ, *J. pr.* [1] **82**, 281; HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 86). Enthält nach Cz. 9, nach H. 6 Mol. Wasser. Voluminöser Niederschlag, der beim Digerieren in der Wärme krystallinisch wird (H.). Sehr wenig löslich in Wasser; Löslichkeit: RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* **67**, 191. Löslich in Säuren und Alkalien (CZ.); Löslichkeit in Weinsäurelösung und in Ammoniumtartratlösungen: H. Leitfähigkeit: R., SCH. Verliert bei 100° alles Krystallwasser (CZ.).

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 492.

Di $Di_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (Di = Gemisch von Nd und Pr) (P. T. CLEVE, *Bl.* [2] **21**, 252). Rötlicher Krystallniederschlag. Löslich in Ammoniak. Verliert bei 110° 4 Mol. Wasser.

Sm $Sm_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (P. T. CLEVE, *Bl.* [2] **43**, 172). Weißer voluminöser Niederschlag. Verliert bei 100° 4 Mol. Wasser.

Yb $YbH(C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$ (A. CLEVE, *Z. a. Ch.* **32**, 159). Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert über Schwefelsäure 10 Mol. Wasser.

Ti $Ti^{II}(C_4H_4O_6) + 4H_2O$ (?) (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* **26**, 257). *B.* Durch Sättigen einer konz. Weinsäurelösung mit Titansäurehydrat. Grünliche sirupöse Masse; nach dem Trocknen weißes Pulver. Löslich in Wasser. Optisches Drehungsvermögen einer Lösung von 1,5 g wasserfreier Substanz in 100 ccm Wasser bei 15°: $[\alpha]_D^{15} = 140,8°$.

$Ti_2^{IV}O_3(C_4H_4O_6) + 7H_2O$ (R., SCH., *Z. a. Ch.* **26**, 257). *B.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Titansäure mit Weinsäure und Fällen mit Alkohol. Weißer amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak. — ● $(NH_4)_4Ti_2O_3(C_4H_4O_6)_3 + 10H_2O$ (R., SCH., *Z. a. Ch.* **26**, 255, 256). *B.* Durch Sättigen von Ammoniumditartrat mit Titansäurehydrat. Grünliche gallertartige Masse; nach dem Trocknen weißes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Säuren; wird durch Alkalien zersetzt. Ist in konz. Lösung linksdrehend; beim Verdünnen nimmt jedoch die Linksdrehung beständig ab und geht schließlich in eine stark ansteigende Rechtsdrehung über (GROSSMANN, *B.* **38**, 1718). — $Na_4Ti_2O_3(C_4H_4O_6)_3 + 10H_2O$ (R., SCH., *Z. a. Ch.* **26**, 255). — $K_4Ti_2O_3(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (R., SCH., *Z. a. Ch.* **26**, 255). Durch Einw. von H_2O_2 entsteht das Salz $K_2H_2Ti^{VI}O_2(C_4H_4O_6)_3 + 10H_2O$ (s. u.) (MAZZUCCHELLI, PANTANELLI, *R. A. L.* [5] **18** I, 521). ● ●

$K_2H_2Ti^{VI}O_2(C_4H_4O_6)_3 + 10H_2O$ (MAZZUCCHELLI, PANTANELLI, *R. A. L.* [5] **18** I, 521). *Darst.* Man engt 1 Mol.-Gew. Titansäurehydrat mit 2 Mol.-Gew. Kaliumditartrat auf dem Wasserbade ein, versetzt die eingeengte Lösung mit H_2O_2 und fällt das Reaktionsprodukt durch Alkohol. Leichtes, wenig hygroskopisches Pulver. Langsam löslich in Wasser unter partieller Zersetzung.

Zr $(HO)_8Zr_3(C_4H_2O_6) + 6H_2O$, vielleicht $[(HO)_3Zr]_2[(HO)_2Zr(C_4H_2O_6)] + 6H_2O$ (HORNBERGER, *A.* **181**, 232; ROSENHEIM, FRANK, *B.* **40**, 807). *B.* Aus Zirkonylsalzen und Weinsäure. Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Säuren und Alkalien (R., F.). Aus Alkalilösungen durch Säuren fällbar (R., F.). — $K_2[(ZrO)(C_4H_4O_6)_2] + 3H_2O$ (ROSENHEIM, FRANK, *B.* **40**, 808; vgl. MANDL, *Z. a. Ch.* **37**, 284). Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zr_3K_4(C_4H_2O_6)_4 + 10H_2O$ (?) (MANDL, *Z. a. Ch.* **37**, 284; vgl. ROSENHEIM, FRANK, *B.* **40**, 808). — $ZrK_2Na_2(C_4H_2O_6)_2$ (MANDL, *Z. a. Ch.* **37**, 286). Prismen.

Th ● $(NH_4)_2[(ThO)(C_4H_4O_6)_2] + 3H_2O$ (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 438). *B.* Durch Sättigen einer heißen Lösung von Ammoniumditartrat mit Thoriumhydroxyd. Krystallkrusten. Optische Drehung: R., S., D. Alkalien fällen kein Thorhydrat. — $Na_2[(ThO)(C_4H_4O_6)_2] + 8H_2O$ (R., S., D., *Z. a. Ch.* **35**, 439). Farblose Prismen. Optische Drehung: R., S., D. — $K_2[(ThO)(C_4H_4O_6)_2] + 8H_2O$ (CLEVE, *Bl.* [2] **21**, 123; R., S., D., *Z. a. Ch.* **35**, 438). Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. Optische Drehung: R., S., D. — $Th[(ThO)(C_4H_4O_6)_2]_2 + 20H_2O$ (CHYDENIUS, *Ann. d. Physik* **119**, 54; CLEVE, *Bl.* [2] **21**, 122; HABER, *M.* **18**, 694; ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 444). Flockiger Niederschlag. Zur Konstitution vgl.: R., S., D. ● ● — ● $(NH_4)_2[(ThO)C_4H_2O_6] + 4H_2O$ (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 443). *Darst.* Äquimolekulare Mengen Thoriumnitrat und Weinsäure werden in Wasser gelöst und der entstandene Thoriumtartratniederschlag durch Zusatz von 8 Mol.-Gew. Ammoniak in der Wärme gelöst und die Lösung eingeengt. Weiße Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser. Optische Drehung: R., S., D. Alkalien fällen kein Thorhydrat. — $K_2[(ThO)C_4H_2O_6] + 4H_2O$ (R., S., D., *Z. a. Ch.* **35**, 444). Weiße Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser. Optische Drehung: R., S., D. ● ●

Sn $SnC_4H_4O_6$ (BOUQUET, *A.* **64**, 278; SCHIFF, *A.* **125**, 146; vgl. WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 403). Prismen (B.). Löslich in Wasser (B.); leicht löslich in Weinsäurelösung (B.).

● $Na_2(SnO)C_4H_2O_6 + 5H_2O$ (ROSENHEIM, ARON, *Z. a. Ch.* **39**, 174; vgl. HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 555). Weißes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — $K_2(SnO)C_4H_2O_6 + 5H_2O$ (R., A., *Z. a. Ch.* **39**, 174; vgl. H., O., W., *Soc.* **75**, 555). Weißes Krystallpulver. Löslich in Wasser. ● ●

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 492.

Über saure Bleitartrate vgl. ERDMANN, *J. pr.* [1] 9, 268, 271, 272; FRÉMY, *Ann. d. Physik* 19, 197; *J. pr.* [1] 9, 271. — $PbC_4H_4O_6$ (ERDMANN, *J. pr.* [1] 9, 269, 272; WERTHER, *J. pr.* [1] 32, 401; CASSELMANN, *Ar.* 133, 149; LIEBIG, *A.* 113, 10; PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* 241, 416). Rhombisch bisphenoidisch (HERBETTE, *C.* 1906 II, 970; *Z. Kr.* 45, 280; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 339). D^{19}: 3,871 (ROSE, *Ann. d. Physik* 33, 48). Löslichkeit in Wasser: PA., HÜ.; CANTONI, ZACHODER, *Bl.* [3] 33, 750; 100 g Wasser von 18° lösen 0,0100 g, bei 25° 0,0108 g (PA., HÜ.). 100 g Alkohol (D: 0,8092) von 18° lösen 0,0028 g, bei 25° 0,00315 g (PA., HÜ.). Aus den Lösungen bilden sich nach längerem Kochen, namentlich bei Gegenwart von Alkali, Bleimetatartrate (ERDMANN, *A.* 21, 14, 16. Vgl. HEINTZ, *Ann. d. Physik* 111, 167 ff.; SCHIFF, *C. r.* 55, 512; FRISCH, *J. pr.* [1] 97, 282), die in Wasser, Ammoniak und Essigsäure unlöslich sind. — $PbC_4H_4O_6 + 2\,PbO$ (KAHLENBERG, HILLGER, *Am.* 16, 97; vgl. WERTHER, *J. pr.* [1] 32, 401). *B.* Durch Kochen von Kaliumtartrat mit Blei oxyd. Niederschlag. — $Pb_3(C_4H_3O_6)_2$ (FRISCH, *J. pr.* [1] 97, 284). *B.* Durch 3—4 stündiges Kochen von Bleiacetat-Lösung und Weinstein-Lösung. Unlöslich in Wasser, Essigsäure und Ammoniumsalzen. — $Pb_2C_4H_2O_6 + H_2O$ (ERDMANN, *J. pr.* [1] 9, 271; HEINTZ, *Ann. d. Physik* 111, 307; FRISCH, *J. pr.* [1] 97, 282). *B.* Durch Kochen von Bleitartrat in wäßr. Ammoniak (E.); durch Kochen überschüssigen Bleiacetats in Ammoniumtartratlösung (H.); durch 8—12-stündiges Kochen von Bleiacetat-Lösung und Weinstein-Lösung (F.). Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, Essigsäure und Ammoniumsalzlösungen (F.); leicht löslich in Kalilauge (F.). Gibt bei 130° sein Krystallwasser ab (SCHIFF, *C. r.* 55, 512), bei 150—200° noch ein zweites Mol. Wasser aus der Weinsäure (F.). — $K_2(Pb_2O)(C_4H_4O_6)_2 = O[Pb\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2K]_2$. Nur in Lösung erhalten (vgl.: KAHLENBERG, HILLGER, *Am.* 16, 94; KAHLENBERG, *Ph. Ch.* 17, 579). Optisches Drehungsvermögen: K. Elektrisches Leitvermögen: K. — $Pb_3(Cu_4C_{12}H_9O_{19})_2 + 24\,H_2O$ (?) (MASSON, STEELE, *Soc.* 75, 732).

● $H[(AsO)C_4H_4O_6] + H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] 19, 549. Vgl. HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 105; GROSSMANN, *Ph. Ch.* 57, 546, 549). Prismen (B.; vgl. H., E.; G.). Löslich in 3 Tln. Wasser (B.). Optisches Drehungsvermögen: LANDOLT, *B.* 6, 1077; G. Über die Konstitution dieser Säure und ihrer Salze vgl.: H., E., *Soc.* 67, 105 ff. — $NH_4[(AsO)C_4H_4O_6] + {}^1/_2\,H_2O$ (MITSCHERLICH, Lehrbuch der Chemie, Bd. II, 4. Aufl. [Berlin 1847], S. 810; WERTHER, *J. pr.* [1] 32, 409). *B.* Durch Auflösen von arseniger Säure in kochender Ammoniumditartratlösung. Rhombisch bisphenoidisch (MARIGNAC, *J.* 1859, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 342). Dünne Nadeln (aus A.), die in kaltem Wasser leicht löslich sind (HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 104). Optisches Drehungsvermögen: HÄDRICH, *Ph. Ch.* 12, 494; GROSSMANN, *Ph. Ch.* 57, 548. Verwittert an der Luft sehr leicht (W.; H., E.). — $Na[(AsO)C_4H_4O_6] + 2^1/_2\,H_2O$ (MITSCHERLICH, Lehrbuch der Chemie, Bd. II, 4. Aufl. [Berlin 1847], S. 810; HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 103). Nadeln oder Prismen, aus 50%igem Alkohol in Platten (HE., E.). Sehr giftig (HE., E.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; die wäßr. Lösung reagiert sauer (HE., E.). Optisches Drehungsvermögen; HÄDRICH, *Ph. Ch.* 12, 494; GROSSMANN, *Ph. Ch.* 57, 546. Verliert bei 105°, sowie im Vakuum über Schwefelsäure sein Krystallwasser (HE., E.). Zersetzt sich erst oberhalb 200° (HE., E.). Die Lösung wird durch Säuren und Alkalien zersetzt (HE., E.). — $K[(AsO)C_4H_4O_6] + H_2O$ (MITSCHERLICH, Lehrbuch der Chemie, Bd. II, 4. Aufl. [Berlin 1847], S. 810; HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 104; BAUDRAN, *A. ch.* [7] 19, 548). Rhombische Prismen (MARIGNAC, *J.* 1859, 288). Löslich in 8 Tln. kaltem Wasser (B.). Optisches Drehungsvermögen: LANDOLT, *B.* 6, 1077. Über die elektrische Leitfähigkeit und die Hydrolyse vgl. KAHLENBERG, *Ph. Ch.* 17, 604. Über ein isomeres Salz, das sich erst in 25 Tln. Wasser löst, vgl. B., *A. ch.* [7] 19, 549. — Calciumarsenyltartrat (HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 105). Sehr unbeständig. — $Sr[(AsO)C_4H_4O_6]_2 + H_2O$ (HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 105). Krystallinisch. Ziemlich löslich in Wasser. — $2\,Sr[(AsO)C_4H_4O_6]_2 + NH_4NO_3 + 12\,H_2O$. Rhombisch bisphenoidisch (MARIGNAC, *J.* 1859, 288; vgl. *Groth. Ch. Kr.* 3, 354). — $Ba[(AsO)C_4H_4O_6]_2 + H_2O$ (HENDERSON, EWING, *Soc.* 67, 105). Weiße Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich in heißem Wasser. ● ●

$K(AsO_2)C_4H_4O_6 + 2^1/_2\,H_2O$ (PELOUZE, *A. ch.* [3] 6, 63). Amorphes oder krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung. Verliert bei 130° sein Krystallwasser.

$Sb(C_4H_5O_6)_3 + 4\,H_2O$ (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2381; vgl. GROSSMANN, *Ph. Ch.* 57, 542). *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von 20—30 g Antimontrioxyd in 60 g Weinsäure bis zur Krystallisation und wiederholtes Umkrystallisieren (C., E.). Rosetten aus weißen Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C., E.). Optisches Drehungsvermögen in Lösung unter verschiedenen Bedingungen: G., *Ph. Ch.* 57, 543. — $HO\cdot Sb(C_4H_5O_6)_2$ (?) (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2382). *B.* Durch Eindampfen einer konz. Lösung von Antimontrioxyd (40 g) in Wein-

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 492.

säure (60 g). — $H[(SbO)C_4H_4O_6] + C_4H_6O_6 + 2$ oder $3 H_2O$ (PÉLIGOT, *A. ch.* [3] **20**, 289. Vgl.: BERGMAN, zitiert nach *Gmel.-Kraut* **3**, Abt. 2, 774; SOUBEIRAN, zitiert nach *Gmel.-Kraut*, l. c.; CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2380, 2382). *B.* Durch langsames Verdunstenlassen einer konz. Lösung von Antimontrioxyd in Weinsäurelösung (P.). Rhombisch bisphenoidisch (?) (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **20**, 302; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 453; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 316, **341**). Sehr zerfließlich (PÉLIGOT). Sehr leicht löslich in Wasser (PÉLIGOT). Vielleicht identisch mit der Verbindung $HO \cdot Sb(C_4H_5O_6)_2$ (s. o.) (C., E., *B.* **16**, 2382). — $Sb_2(C_4H_4O_6)_3 + 6 H_2O$ (CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2381). *Darst.* Durch Fällen einer wäßr. Lösung von Antimontriweinsäure $Sb(C_4H_5O_6)_3 + 4 H_2O$ (S. 501) mit Alkohol. Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. — $Sb_2O(C_4H_4O_6)_2 + 6 H_2O$ (CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2382; vgl. PÉLIGOT, *A. ch.* [3] **20**, 290; GUNTZ, *C. r.* **140**, 850; *A. ch.* [6] **13**, 392; BOUGAULT, *C. r.* **142**, 585). *B.* Durch Fällen einer Lösung von $HO \cdot Sb(C_4H_5O_6)_2$ (S. 501) mit Alkohol. Weißer Niederschlag. Löslich in Wasser, ohne daraus zu krystallisieren. Verliert bei 155° das Krystallwasser, bei 170° noch ein weiteres Wassermolekül und geht dabei in $SbC_4H_3O_6$ (s. u.) über. — $SbC_4H_3O_6$ (BOUGAULT, *C. r.* **142**, 585; vgl. B., *C.* **1906** II, 107). *B.* Man verdampft eine Lösung von Antimontrioxyd in überschüssiger Weinsäure zur Trockne und wäscht mit Aceton aus. Kleine Blättchen. Löslich in ca. 125 Tln. Wasser. Leicht löslich in der theoretischen Menge Kaliumdicarbonatlösung (B., *C. r.* **142**, 586), Weinsäurelösung, Kaliumditartratlösung (B., *C.* **1906** I, 1411) und Natriumacetatlösung (B., *C. r.* **142**, 586). Optisches Drehungsvermögen: B., *C.* **1906** I, 1411. Setzt sich mit der äquimolekularen Menge von neutralem Kaliumtartrat in Kaliumditartrat und Brechweinstein um (B., *C.* **1906** I, 1411). — $SbC_4H_2O_6(C_2H_5)$ (BOUGAULT, *C.* **1906** II, 107). *B.* Man löst 15 g Weinsäure in 200 ccm 95%igem Alkohol, setzt etwa 5 g Antimontartrat $SbC_4H_3O_6$ hinzu, läßt 24 Stunden unter häufigem Schütteln stehen, filtriert den Überschuß des Antimontartrats ab und überläßt das Filtrat der Krystallisation, die nach 8—10 Tagen einsetzt, aber erst nach Monaten beendigt ist. Feine Nadeln. Unlöslich in den üblichen neutralen Lösungsmitteln.

● Antimonylweinsäure $H[(SbO)C_4H_4O_6]$ ist in einer großen Reihe von Salzen bekannt. Über Versuche, die freie Antimonylweinsäure zu gewinnen, vgl.: PÉLIGOT, *A. ch.* [3] **20**, 290; CLARKE, STALLO, *Am.* **2**, 320, 322; GUNTZ, *C. r.* **104**, 850; *A. ch.* [6] **13**, 388; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 546; BOUGAULT, *C.* **1906** II, 107; *C. r.* **142**, 585; GROSSMANN, *Ph. Ch.* **57**, 542. — $NH_4[(SbO)C_4H_4O_6] + \frac{1}{2} H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch* [3] **5**, 381; BUCHNER, *J. pr.* [1] **28**, 485; BERLIN, *Ar.* **102**, 259; LONG, *Am. Soc.* **23**, 814). Rhombisch bisphenoidisch (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 145; VON KOBELL, *J. pr.* [1] **28**, 483; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 451, 452; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 344). Brechung: TOPSOE, CHRISTIANSEN, *A. ch.* [5] **1**, 67, 97. In Wasser viel leichter löslich als die entsprechende Kaliumverbindung (BUCHNER). Optisches Drehungsvermögen in Wasser: PAS., *A. ch.* [3] **31**, 87; LONG, *Am. Soc.* **23**, 815; in Glycerin: LONG. Verwittert an der Luft langsam (BUCHNER). Verliert bei 100° 5,41% Wasser, bei Temperaturen über 100° Wasser und Ammoniak (D., PI.; BUCHNER; vgl. BERLIN). — $NH_4[(SbO)C_4H_4O_6] + 2\frac{1}{2} H_2O$ (BERLIN, *Ar.* **102**, 259; LONG, *Am. Soc.* **23**, 814). Optisches Drehungsvermögen in Wasser: PASTEUR, *A. ch.* [3] **31**, 87; LONG; in Glycerin: LONG. — $Na[(SbO)C_4H_4O_6] + 2\frac{1}{2} H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 381; PLIMMER, *C.* **1908** I, 878). Rhombisch (bisphenoidisch) (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 148). Hygroskopisch; leicht löslich in Wasser (D., PI.; PL.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (PL.). — $K[(SbO)C_4H_4O_6] + \frac{1}{2} H_2O$ (Brechweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus). Zur Formulierung vgl.: DULK, *A.* **2**, 67; DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 375; BERLIN, *Ar.* **102**, 258; CLARKE, STALLO, *Am.* **2**, 326; CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2386; WARDER, *B.* **17** Ref., 105; KAHLENBERG, *Ph. Ch.* **17**, 604; HALE, *Am. Soc.* **24**, 828; JORDIS, *Z. Ang.* **15**, 909. *Darst.* Man digeriert 4 Tle. arsenfreies Antimonoxyd mit 5 Tln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und 50 Tln. Wasser (3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 793). Man digeriert kalt bereitetes Antimonoxyd mit Weinsäure in der Kälte und setzt die so erhaltene Antimonweinsäure mit neutralem Kaliumtartrat (aus gereinigter Weinsäure) um (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 544). Rhombisch bisphenoidisch (BERNHARDI, BROOKE, SORET, ref. bei RAMMELSBERG, Handbuch der krystallographischen Chemie [Berlin 1855], S. 316; PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 451; MOSES, *Z. Kr.* **28**, 334; vgl. DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 147; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 343). Triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52; GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553. Brechung: TOPSOE, CHRISTIANSEN, *A. ch.* [5] **1**, 17, 68, 97. D: 2,607 (SCHIFF, *A.* **112**, 89), 2,588 (BUIGNET, *J.* **1861**, 15). Löslich in 25 Tln. Wasser von 15° und in 3 Tln. Wasser von 100° (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 545; vgl. BRANDES, *A.* **11**, 89). Spezifisches Gewicht verschiedener wäßr. Lösungen bei 17,5°: STREIT, *Fr.* **22**, 110. Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung unter verschiedenen Bedingungen: HÄDRICH, *Ph. Ch.* **12**, 494; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 543; LONG, *Am. Soc.* **23**, 815; GROSSMANN, WIENEKE, *Ph. Ch.* **54**, 412; GROSSMANN, *Ph. Ch.* **57**, 537; in Glycerin-Lösung: LONG. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung: KAHLENBERG, *Ph. Ch.* **17**, 605. Molekulare Leitfähigkeit: HÄDRICH, *Ph. Ch.* **12**, 496. Verliert in feinkrystallisierter oder pulveriger Form sein Krystallwasser langsam an der Luft,

rascher über Schwefelsäure oder beim Erwärmen; bei Temperaturen oberhalb 120° erfolgt weitere Wasserabspaltung (HALE, *Am. Soc.* **24**, 847; vgl.: LIEBIG, *A.* **26**, 132; DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 375; BERLIN, *Ar.* **102**, 258). Elektrolytische Zerlegung: POGGENDORFF, *Ann. d. Physik* **75**, 349; MARCHAND, *J. pr.* [1] **34**, 381; BÖTTGER, *J. pr.* [1] **68**, 373; LUCKOW, *Fr.* **19**, 13; VON HEMMELMAYR, *M.* **23**, 262. Über die Einw. von Säuren vgl.: SCHWEIZER, *J. pr.* [1] **33**, 474; CLARKE, STALLO, *Am.* **2**, 325; GUNTZ, *C. r.* **102**, 1472. Über die Einw. von Alkalien vgl.: SCHWEIZER, *J. pr.* [1] **33**, 472; GUNTZ, *C. r.* **102**, 1474; LONG, SAUER, *C.* **1891** II, 221; LONG, *Am. Soc.* **17**, 87. Über die Einw. von Jod vgl.: PREUSS, *A.* **29**, 214; STEIN, *J. pr.* [1] **30**, 48; GOOCH, GRUENER, *Fr.* **32**, 471. Kaliumchromat wird reduziert (SCHIFF, *A.* **120**, 211). Über das chemische Verhalten vgl. auch noch *Gmel.-Kraut* **3**, Abt. 2, S. 802. Findet Verwendung als Beize in der Färberei, wird arzneilich als Brechmittel verwendet. Über den Nachweis durch Ferrichlorid vgl. CLAUS, *Fr.* **2**, 441. Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg., S. 511. — $K[(SbO)C_4H_4O_6] + C_4H_6O_6 + 2^1/_2 H_2O$ (saurer Brechweinstein) (KNAPP, *A.* **32**, 78; PÉLIGOT, *A. ch.* [3] **20**, 291). Wasserhelle Krystalle, welche an der Luft verwittern (K.). Alkohol fällt aus der wäßr. Lösung den neutralen Brechweinstein, während die Weinsäure in Lösung bleibt (K.). Verliert bei 100° sein ganzes Krystallwasser (K.). — $K[(SbO)C_4H_4O_6] + 3 KHC_4H_4O_6$ (KNAPP, *A.* **32**, 81, 83, 84). Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Über ein Doppelsalz aus Kaliumantimonyltartrat und Ammoniumnitrat vgl. MARTENSON, *Ar.* **188**, 201. — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + LiNO_3 + H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 187) Rhombisch bisphenoidisch. — $4 K[(SbO)C_4H_4O_6] + NaCl$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 184). Rhombisch bisphenoidisch. — $4 K[(SbO)C_4H_4O_6] + NaNO_3 + 2 H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 186). Rhombisch bisphenoidisch. — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + NaNO_3 + H_2O$ (MARTENSON, *Ar.* **188**, 198; TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 186). Rhombisch bisphenoidisch (T.; vgl. M.). Leicht löslich in Wasser (M.). — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + Na_2SO_4$ (bei 60°) (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 180). Tetragonal trapezoedrisch. — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + Cu(NO_3)_2 + H_2O$ (MARTENSON, *Ar.* **188**, 200, 201; TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 188). Blaue Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (T.). Leicht löslich in Wasser (M.). — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + Mg(NO_3)_2 + H_2O$ (MARTENSON, *Ar.* **188**, 201; TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 187). Rhombisch bisphenoidisch (T.). — Über Doppelsalze aus Kaliumantimonyltartrat und Calciumnitrat bezw. Strontiumnitrat bezw. Bariumnitrat vgl. MARTENSON, *Ar.* **188**, 201. — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + Zn(NO_3)_2 + H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 188). Rhombisch bisphenoidisch. — Über ein Doppelsalz aus Kaliumantimonyltartrat und Cadmiumnitrat vgl. MARTENSON, *Ar.* **188**, 201. — Kaliumantimonyltartrat + Bleinitrat (MARTENSON, *Ar.* **188**, 201). Krystallinisch. — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + Mn(NO_3)_2 + H_2O$ (MARTENSON, *Ar.* **188**, 201; TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 188). Rosafarbene Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (T.). — Über ein Doppelsalz aus Kaliumantimonyltartrat und Ferrinitrat vgl. MARTENSON, *Ar.* **188**, 201. — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + Co(NO_3)_2 + H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 189). Dunkelrote Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch. — $2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + Ni(NO_3)_2 + H_2O$ (MARTENSON, *Ar.* **188**, 201; TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 189). Grüne Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (T.). — $Rb[(SbO)C_4H_4O_6] + aq$ (GRANDEAU, *A. ch.* [3] **67**, 231). Rhombisch (bisphenoidisch) (GRANDEAU; DES CLOIZEAUX, ref. bei *Groth, Ch. Kr.* **3**, 343). — $Ag[(SbO)C_4H_4O_6] + H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 382; BERLIN, *Ar.* **102**, 260; MELVILLE, *Z. Kr.* **11**, 112. Vgl. CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2387). Rhombisch bisphenoidisch (COOKE, *J.* **1880**, 805; M.). $D^{16,2}$: 3,4805 (CLARKE, *Am.* **5**, 241). Löst sich in etwas weniger als 500 Tln. Wasser von 15°, in 100 Tln. Wasser von 100° (COOKE). Zersetzt sich am Lichte unter Schwarzwerden (COOKE). — Über Berylliumantimonyltartrate vgl. TOCZYNSKI, *Z.* **1871**, 277. — $Ca[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + 3 H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **29**, 599). Rhombisch bisphenoidisch (TR.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 346). Aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisierbar. — $4 Ca[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + Ca(NO_3)_2 + 24 H_2O$ (MARIGNAC, *J.* **1859**, 287; vgl. auch: KESSLER, ref. bei RAMMELSBERG, Handbuch der krystallographischen Chemie [Berlin 1855], S. 320 Anm.; TR., *Z. Kr.* **29**, 599). Rhombisch bisphenoidisch (M.; vgl. R.). Zersetzt sich mit Wasser (M.). — $Ca[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + KNO_3 + H_2O$ (TR., *Z. Kr.* **24**, 190). Rhombisch bisphenoidisch. — $Sr[(SbO)C_4H_4O_6]_2$ (KESSLER, *Ann. d. Physik* **75**, 410; MARIGNAC, *J.* **1859**, 287; vgl. auch CLARKE, STALLO, *B.* **13**, 1789). Hexagonal pyramidal (MARIGNAC; TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 178). — $Sr[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + Sr(NO_3)_2 + 12 H_2O$ (KESSLER, *Ann. d. Physik* **75**, 411). Zur Konstitution vgl. auch CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2387. Rhombisch bisphenoidisch (RAMMELSBERG, Handbuch der krystallographischen Chemie [Berlin 1855], S. 319). Leicht löslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung scheidet beim Erwärmen das Strontiumantimonyltartrat $Sr[(SbO)C_4H_4O_6]_2$ ab. Verliert bei 200° den ganzen Wassergehalt und verglimmt bei höherer Temperatur. — $Sr[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + NaCl + 9 H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 185). Monoklin sphenoidisch. — $Sr[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + NaNO_3 + H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 186). Rhombisch bisphenoidisch. — $Ba[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + H_2O$ (bei 60°) (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 179; vgl. auch CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2382, 2384). Zur Konstitution vgl. C., E., *B.* **16**, 2387. Tetragonal pyramidal (TRAUBE; MAMONTOW, *Z. Kr.* **32**, 503). — $Ba[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + 2^1/_2 H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 387; BERLIN,

Ar. **102**, 260; vgl. auch CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2382, 2384; STRENG, *B.* **18** Ref., 345; BEHRENS, *Fr.* **30**, 146, 163). Zur Konstitution vgl. C., E., *B.* **16**, 2387. Rhombisch bisphenoidisch (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 183). — $Ba[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + NaCl + 5H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 185). Rhombisch bisphenoidisch. — $Ba[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + NaNO_3 + H_2O$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 190). Rhombisch bisphenoidisch. — $Ba[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + KNO_3$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **26**, 646). Hexagonal trapezoedrisch. — $Cd[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* **104**, 328). Weißer Niederschlag. — Über Aluminiumantimonyltartrat vgl. WERNER, *C.* **1908** I, 516. — $Tl[(SbO)C_4H_4O_6] + H_2O$ (KUHLMANN, *C. r.* **55**, 609; LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 343). Rhombisch (bisphenoidisch) (L., D. CL.). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1339). D: 3,990 (L., D. CL.). Löslich in 40 Tln. Wasser von 22°, in 4,4 Tln. Wasser von 102° (L., D. CL.). Optisches Drehungsvermögen der wäßr. Lösungen unter verschiedenen Bedingungen: LONG, *C.* **1889** II, 867. Verwandelt sich beim starken Erhitzen im geschlossenen Rohr in eine aufgeblähte kohlige Masse, die Thalliumkügelchen einschließt und sich noch warm an der Luft entzündet (L., D. CL.). — $Pb[(SbO)C_4H_4O_6]_2$ (bei 60°). Hexagonal pyramidal (TRAUBE, *Z. Kr.* **24**, 179). — $Pb[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + 4H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 385). Monoklin sphenoidisch (TRAUBE, *Z. Kr.* **28**, 183). — $Pb[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + KNO_3$ (TRAUBE, *Z. Kr.* **26**, 646). Hexagonal (trapezoedrisch?) (TRAUBE; vgl. KARANDEJEW, *Z. Kr.* **43**, 71). — $UO_2[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + 8H_2O$ (PÉLIGOT, *A. ch.* [3] **12**, 566). Gelbe Krystallnadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Über den Wasserverlust und die Zersetzung des Salzes beim Erwärmen vgl. P. — $Fe[(SbO)C_4H_4O_6]_3 + 1^1/_2H_2O$ (WERNER, *C.* **1908** I, 515). Eigelber Niederschlag. — $(CH_3)_3S[(SbO)C_4H_4O_6] + {}^1/_2H_2O$ (Trimethylsulfonium-antimonyltartrat) (STRÖMHOLM, *B.* **33**, 828). Weiße Krystalle (aus Alkohol). ● ●

$Sb_2O_2(C_4H_4O_6) + 1$ oder $2H_2O$ (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **47**, 317; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* **34**, 207; CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 2384; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 545). *B.* Durch Fällen einer konz. Lösung von Antimontrioxyd in Weinsäure mit Alkohol (BE.; S., CA.; CL., E.). Löslich in 270 Tln. Wasser (BAU.; vgl. BE.). Optisches Drehungsvermögen: BAU. Über die Zersetzung des Salzes beim Erhitzen vgl.: BE.; S., CA.; SCHIFF, *A.* **125**, 142.

$(Sb^VCl_4)_2C_4H_4O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot SbCl_4)\cdot CH(O\cdot SbCl_4)\cdot CO_2H$ (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1127). *B.* Aus Weinsäure und Antimonpentachlorid in siedendem Chloroform. Nadeln; sehr hygroskopisch. Zersetzt sich leicht unter Entwicklung von Phosgen.

Bi $BiH(C_4H_4O_6)_2 + 2$ oder $3H_2O$ (ROSENHEIM, VOGELSANG, KOSS, *Z. a. Ch.* **48**, 207; TELLE, *Ar.* **246**, 499; vgl. SCHNEIDER, *Ann. d. Physik* **88**, 54; B. FISCHER, GRÜTZNER, *Ar.* **232**, 463; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 553). Enthält nach R., V., K. 2, nach T. 3 Mol. Wasser. Krystallnadeln. Wird durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt (R., V., K.). Löslich in Alkalien und Alkalicarbonatlösungen. — $Bi(C_4H_4O_6)NO_3 + 5H_2O$ (SCHNEIDER, *Ann. d. Physik* **88**, 54; ROSENHEIM, VOGELSANG, KOSS, *Z. a. Ch.* **48**, 206; vgl. TELLE, *Ar.* **246**, 498, 499). Weiße prismatische Krystalle. Wird durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt. — $(NH_4)Bi(C_4H_2O_6)$ (ROSENHEIM, VOGELSANG, KOSS, *Z. a. Ch.* **48**, 212). Krystallpulver aus mikroskopischen Prismen. Wird durch Wasser unter Abscheidung basischer Salze zersetzt. — $K_2(BiO)C_4H_3O_6$ (ROSENHEIM; VOGELSANG, KOSS, *Z. a. Ch.* **48**, 210; vgl.: SCHWARZENBERG, *A.* **61**, 244; FRISCH, *J. pr.* [1] **97**, 279; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 550, 554). *B.* Durch Einengen einer Lösung von 5 Mol.-Gew. Kali, 1 Mol.-Gew. Wismutnitrat und 1 Mol.-Gew. Weinsäure in Wasser. Krystallschuppen. Leicht löslich in Wasser. — $K(BiO)_3C_4H_2O_6 + 4H_2O$ (R., V., K., *Z. a. Ch.* **48**, 208; vgl.: SCHW., *A.* **61**, 244; FR., *J. pr.* [1] **97**, 279; B., *A. ch.* [7] **19**, 550, 554). *B.* Durch Versetzen einer heißen Lösung von 12 Mol.-Gew. Kali und 2 Mol.-Gew. Weinsäure in der 5-fachen Menge Wasser mit 3 Mol.-Gew. krystallisiertem Wismutnitrat oder durch Versetzen einer konz. Kalilauge mit Wismuttartrat. Krystallpulver aus mikroskopischen Prismen. Löslich in Wasser und Alkalien. Optisches Drehungsvermögen: GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **48**, 209.

Te $Te^{IV}(C_4H_5O_6)_4$ (BERZELIUS, *A. ch.* [2] **58**, 280; BECKER, *A.* **180**, 262). Wasserhelle Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — ● $Li_2[(TeO)(C_4H_4O_6)_2] + 2H_2O$ (KLEIN, *A. ch.* [6] **10**, 118). Krystallinisch. — $Na_2[(TeO)(C_4H_4O_6)_2] + 2H_2O$ (KLEIN, *A. ch.* [6] **10**, 116). Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt. — $K_2[(TeO)(C_4H_4O_6)_2]$ (KLEIN, *A. ch.* [6] **10**, 115). Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt. — $Ba[(TeO)(C_4H_4O_6)_2]$ (KLEIN, *A. ch.* [6] **10**, 121). Amorph. — $Ag_2[(TeO)(C_4H_4O_6)_2] + 2H_2O$ (BRAUNER, *M.* **10**, 434). Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser. Die von BRAUNER angegebenen Analysenwerte stimmen besser noch auf obige Formel als auf die von ihm angegebene (30,55% Ag). ● ●

Cr $CrC_4H_4O_6$ (BAUGÉ, *C. r.* **138**, 1217; *Bl.* [3] **31**, 779). *B.* Durch Erhitzen von Chromoacetat mit 33%iger Weinsäurelösung. Hellblaue Prismen. D^{15}: 2,33. Unlöslich in luft-

freiem Wasser. Oxydiert sich an der Luft langsam unter Grünfärbung, desgleichen in lufthaltigem Wasser unter Bildung einer violetten Lösung. Einw. von Säuren, Alkalien, Wasserstoff, Chlor: B.

$Cr(C_4H_5O_6)_3 + 3 H_2O$ (KÖCHLIN, *Ann. d. Physik* **16**, 100; BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **16**, 100; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 569; vgl. dagegen ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 206 Anm.). Wird vielleicht in zwei Modifikationen erhalten, je nachdem man von grünen oder violetten Chromisalzen ausgeht (K.; BAU.). Violette regelmäßige Prismen. Löslich in 1 Tl. Wasser (BAU.). Optisches Drehungsvermögen: BAU. — $K_3[Cr(C_4H_4O_6)_3] + \frac{1}{2} H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 568; vgl. dagegen ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 206). Existiert in einer grünen und einer violetten Modifikation. Beide krystallisieren und sind wenig löslich in Wasser. Optisches Drehungsvermögen: BAU. Das violette Salz geht beim Erhitzen in das grüne über (B.). — $Cr[Cr(C_4H_4O_6)_3]$ (WERNER, *Soc.* **85**, 1446). — $(CrO)C_4H_5O_6$ (SCHIFF, *A.* **125**, 144). Violette Flocken, die über Schwefelsäure dunkelblau werden. Geht bei 220° in das hellviolette $CrC_4H_3O_6$ über. — $K[(CrO)C_4H_4O_6] + 3\frac{1}{2} H_2O$ (MALAGUTI, *C. r.* **16**, 457; SCHIFF, *A.* **120**, 211; vgl.: KÖCHLIN, *Ann. d. Physik* **16**, 100; LOEVEL, *C. r.* **16**, 862).

Mo Salze von Molybdänweinsäuren. Über das optische Drehungsvermögen der Alkalisalze von Molybdänylweinsäuren vgl.: GERNEZ, *C. r.* **104**, 783; **105**, 803; **108**, 942; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 707; ITZIG, *B.* **34**, 1372; **35**, 690; KLASON, KÖHLER, *B.* **34**, 3946; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **37**, 84; **38**, 3874. — Über Salze vom Typus $Me_2^I[MoO_2(C_4H_4O_6)_2]$ („Molybdänylditartrate") vgl.: GERNEZ, *C. r.* **104**, 785; HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1455; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 707, 717. — ● Salze vom Typus $Me_2^I[(MoO_3)C_4H_4O_6]$ („Molybdänylmonotartrate"): $(NH_4)_2[(MoO_3)C_4H_4O_6]$. Einw. von H_2O_2: MAZZUCCHELLI, BORGHI, ZANGRILLI, *R. A. L.* [5] **18** II, 260. — $Li_2[(MoO_3)C_4H_4O_6] + 5 H_2O$ (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 713). Amorph, weiß. — $Na_2[(MoO_3)C_4H_4O_6] + 5 H_2O$ (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 711). Elektrische Leitfähigkeit: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* **41**, 49. — $K_2[(MoO_3)C_4H_4O_6] + 4 H_2O$ (R., I., *B.* **33**, 711). Weiß, amorph. — $Mg[(MoO_3)C_4H_4O_6] + 5 H_2O$ (R., I., *B.* **33**, 713). Amorph, weiß. ● ● — $Na_2(MoO_3)_2C_4H_4O_6$ (nur in Lösung erhalten). Vgl. darüber: ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 716; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **38**, 3886.

W Salze von Wolframweinsäuren. Über das optische Drehungsvermögen der Alkalisalze von Wolframylweinsäuren vgl.: GERNEZ, *C. r.* **106**, 1527; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 707; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **38**, 3874. — Salze vom Typus $Me_2^I[WO_2(C_4H_4O_6)_2]$ („Wolframylditartrate"). Vgl. darüber: HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1456; ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 707; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **38**, 3883. Elektrische Leitfähigkeit: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* **41**, 56. — ● Salze vom Typus $Me_2^I[(WO_3)C_4H_4O_6]$ („Wolframylmonotartrate"). — $(NH_4)_2[(WO_3)C_4H_4O_6] + H_2O$ (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 707; vgl. auch HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1456). Weiße wachsartige Krusten. — $Na_2[(WO_3)C_4H_4O_6] + 2 H_2O$ (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **33**, 707; vgl. auch: LEFORT, *C. r.* **82**, 1185; GERNEZ, *C. r.* **106**, 1527; HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1456; GROSSMANN, PÖTTER, *B.* **38**, 3880). Elektrische Leitfähigkeit: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* **41**, 49. — $K_2[(WO_3)C_4H_4O_6] + 5 H_2O$ (R., I., *B.* **33**, 707; vgl. auch: L., *C. r.* **82**, 1185; GE., *C. r.* **106**, 1529; H., B., *Soc.* **69**, 1456). ● ●

U $2 U(C_4H_4O_6)_2 + UO_2 + 11 H_2O$ (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **59**, 31). *B.* Aus dem Uranochlorid UCl_4 durch Fällen mit Weinsäure. Graugrüner Niederschlag. Verliert bei 100° 9 Mol. Wasser.

$(HO \cdot UO_2)C_4H_5O_6 + 3 H_2O$ (PÉLIGOT, *A. ch.* [3] **12**, 562; ITZIG, *B.* **34**, 3823). Gelbe Krystalle (P.). Wenig löslich in Wasser (P.). Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsbestimmungen: DITTRICH, *Ph. Ch.* **29**, 461, 465. $[\alpha]_D^{17}$ in Wasser: +269,3° [c = 0,597 (bezogen auf Weinsäure)] (J., *B.* **34**, 3824). Verliert in der Luftleere oder bei 150° 3 Mol. Wasser (P.). — Über Ammoniumurantartrat vgl. RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **59**, 34. — Über Natriumurantartrat vgl. DITTRICH, *Ph. Ch.* **29**, 475, 480, 483, 487. — Kaliumurantartrat (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **59**, 33; FRISCH, *J. pr.* [1] **97**, 281; ITZIG, *B.* **34**, 3824). Optisches Drehungsvermögen: J. — $UO_2[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + 8 H_2O$ s. S. 504 bei den Antimonyltartraten.

Mn $MnC_4H_4O_6 + aq$ (FLEISCHER, *B.* **5**, 350). — $K_2Mn(C_4H_4O_6)_2$. *V.* In den Weinbeeren (MAUMENÉ, *Bl.* [2] **41**, 451). Rhombisch bisphenoidisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 396; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 341). — $Mn(NO_3)_2 + 2 K[(SbO)C_4H_4O_6] + H_2O$ s. S. 503.

Manganitartrat (CHRISTENSEN, *Z. a. Ch.* **14**, 141). *B.* Durch Oxydation einer alkalischen Manganosalzlösung mit FEHLINGscher Lösung. Die Lösung gibt an oxydable Sub-

stanzen leicht Sauerstoff ab und nimmt ihn beim Durchsaugen von Luft wieder auf. — $K[(MnO)C_4H_4O_6] + aq$ (DESCAMPS, *C. r.* **70**, 813; BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 556). Rote Krystalle, die nach B. $^1/_2$, nach D. 2 H_2O enthalten. Löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion (B.).

Fe $FeC_4H_4O_6$ (DULK, *A.* **2**, 62; WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 399; MÉHU, *J.* **1873**, 569; vgl. SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* **34**, 206; LUDWIG, *Ar.* **157**, 8). Weißes, krystallinisches (M.; vgl. dagegen D.) Pulver. 100 Tle. Wasser von 15,6° lösen 0,877 Tle. Salz (D.). — Saures Ferroarsentartrat (SORGER, D. R. P. 208711; *C.* **1909** I, 1784). Grauweißes Pulver. Lösung in kalter verdünnter Natronlauge grün, in Ammoniak gelbgrün.

$Fe(C_4H_5O_6)_3 + 3H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 563; vgl. ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 206 Fußnote). *B.* Durch Erhitzen des roten Pentahydrats (s. nächstes Salz) auf 100°. Grüne Krystalle. Löslich in 4 Tln. Wasser. — $Fe(C_4H_5O_6)_3 + 5H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 563; vgl. R., V., *Z. a. Ch.* **48**, 206 Fußnote). *B.* Durch Hinzufügen von Ferrioxyd zur entsprechenden Menge Weinsäurelösung in der Kälte. Rote Prismen. Löslich in der gleichen Menge Wasser. Einw. des Lichts auf die wäßr. Lösung: JODLBAUER, *Ph. Ch.* **59**, 523. — ● $(NH_4)_3[Fe(C_4H_4O_6)_3] + ^1/_2H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 564; vgl. ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 206 Fußnote). Löslich in 8 Tln. siedendem Wasser. — $K_3[Fe(C_4H_4O_6)_3] + ^1/_2H_2O$ (BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 560; vgl. ROSENHEIM, VOGELSANG, *Z. a. Ch.* **48**, 206 Fußnote). Gelbe Krystalle. Löslich in 22 Tln. siedendem Wasser. ● ● — $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ (DULK, *A.* **2**, 64; WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 399; LUDWIG, *Ar.* **157**, 6; vgl. BAUDRAN, *A. ch.* [7] **19**, 563). Grünlichgelbes Pulver. Zersetzt sich mit Wasser in ein lösliches saures und ein schwer lösliches basisches Salz (D.; L.); das saure Salz wird bei längerer Einw. von Wärme und Licht zu Ferrotartrat reduziert (L.). — $2Fe_2(C_4H_4O_6)_3 + 3Fe(OH)_3 + 3H_2O$ (ROSENTHALER, SIEBECK, *Ar.* **246**, 51). *B.* Durch Fällen einer siedenden Lösung von neutralem Kaliumtartrat mit 5%iger Ferrinitratlösung. Bräunlichgelbes, amorphes, hygroskopisches Pulver. Schwer löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien; löslich in Alkalitartratlösungen. Zersetzt sich allmählich am Licht und beim Erhitzen auf dem Wasserbade; auch die sauren und alkalischen Lösungen zersetzen sich langsam. — ● $NH_4[(FeO)C_4H_4O_6] + 1^1/_2H_2O$ (MÉHU, *J.* **1873**, 570). Granatrote Krystallblättchen. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. — $K[(FeO)C_4H_4O_6]$ (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* **34**, 204; vgl.: DULK, *A.* **2**, 64; WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 400). Braunschwarze, im durchfallenden Lichte rubinrote Schuppen. Zersetzt sich bei 130° unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd (S., C.; SCHIFF, *A.* **125**, 143 Fußnote). — $Rb[(FeO)C_4H_4O_6]$ (?) (GRANDEAU, *A. ch.* [3] **67**, 233). ● ● — Saures Ferriarsentartrat (SORGER, D. R. P. 208711; *C.* **1909** I, 1784). Gelb, krystallinisch. Lösung in Alkalien gelbrot. — Neutrales Ferrinatriumarsentartrat (SORGER, D. R. P. 208711; *C.* **1909** I, 1784). Tiefgelbe Krystalle. Unlöslich in Alkohol. — $Fe[(SbO)C_4H_4O_6]_3 + 1^1/_2H_2O$ s. S. 504. — Ferrinitrat + Kaliumantimonyltartrat s. S. 503.

Co $CoC_4H_4O_6$ (TOWER, *Am. Soc.* **22**, 514). Schwach rötliches, unlösliches Pulver oder rötliche, wasserlösliche Krystallschuppen. Molekulargewichts- und Leitfähigkeitsbestimmungen des krystallinischen Salzes in wäßr. Lösung: T. — Kaliumkobaltotartrat vgl. TOWER, *Am. Soc.* **22**, 516. — $Co(NO_3)_2 + 2K[(SbO)C_4H_4O_6] + H_2O$ s. S. 503.

$[Co(NH_3)_4(H_2O)(NO_2)]C_4H_4O_6 + 1H_2O$ (WERNER, KLIEN, *Z. a. Ch.* **22**, 121). Fleischfarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_5Cl](C_4H_5O_6)_2 + 2^1/_2H_2O$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **18**, 239). Violettrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Ni $NiC_4H_4O_6$ (TUPPUTI, *A. ch.* [1] **78**, 164; WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 400; TOWER, *Am. Soc.* **22**, 503). Grünes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (W.; TOWER). Molekulargewichts- und Leitfähigkeitsbestimmungen: TOWER. — Natriumnickeltartrat (WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 400). Hellgrüne gummiartige Masse. — $K_2Ni(C_4H_4O_6)_2$ (WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 400; FABIAN, *A.* **103**, 248; vgl. TOWER, *Am. Soc.* **22**, 506). Grüne gummiartige Masse; wird beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure als apfelgrünes Krystallpulver erhalten (F.). Leicht löslich in Wasser (F.). Aus Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit und Potentialmessungen schließt TOWER auf das Vorhandensein der Salze $K_2NiC_4H_2O_6$ und $K_2(Ni_2O)(C_4H_4O_6)_2$. — $Ni(NO_3)_2 + 2K[(SbO)C_4H_4O_6] + H_2O$ s. S. 503.

Tartrate solcher basischer organischer Verbindungen, welche im Handbuche an früherer Stelle als die Weinsäure selbst behandelt sind.

$(CH_3)_3S[(SbO)C_4H_4O_6] + ^1/_2H_2O$ (Trimethylsulfonium-antimonyltartrat) s. S. 504. — $CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + C_4H_6O_6$ (Acetamidtartrat) (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 117). Monoklin (sphenoidisch ?) (WYROUBOW, *A. ch.* [7] **5**, 118; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 312). F: 130,5°

(T.). Sehr leicht löslich in Wasser (T.). — $2\,CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + C_4H_6O_6$ (Acetamidsemitartrat) (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 119). Rhombisch (bipyramidal?) (WYROUBOW, *A. ch.* [7] **5**, 121). F: ca. 225° (Zersetzung) (T.). Sehr leicht löslich in Wasser (T.). — $2\,H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2 + C_4H_6O_6$ (Oxamidsemitartrat) (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 124). Rhombisch bisphenoidisch (WYROUBOW, *A. ch.* [7] **5**, 125). — Carbamidtartrate: $2\,CO(NH_2)_2 + C_4H_6O_6$. Rhombisch (bisphenoidisch) (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 658; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 546). — $CO(NH_2)_2 + 2\,C_4H_6O_6$ (HLASIWETZ, *J. pr.* [1] **69**, 104).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution, die beim Erhitzen von Weinsäure auf den Schmelzpunkt entstehen.

Metaweinsäure $C_4H_6O_6$ [1]). *B.* Entsteht, wenn man Weinsäure eben zum völligen Schmelzen erhitzt (LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 361; vgl. BIOT, *A. ch.* [3] **28**, 354; **29**, 38; ERDMANN, *A.* **21**, 10; GROSJEAN, *Soc.* **43**, 334). — Durchscheinendes zerfließliches Gummi. Drehungsvermögen der festen Säure: BIOT, *A. ch.* [3] **28**, 351; **59**, 223. Dreht in wäßr. Lösung die Polarisationsebene des Lichts ebenso stark wie d-Weinsäure bei gleicher Konzentration (BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 43). Eine frisch bereitete wäßr. Lösung von Metaweinsäure dreht in Gegenwart von Borsäure weniger stark als die entsprechende d-Weinsäurelösung und erreicht erst bei längerem Stehen den Drehungswert der letzteren (BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 43). — Wasser (ERDMANN, *A.* **21**, 11) oder Alkalien (L., G.,) führen Metaweinsäure wieder in d-Weinsäure über. — $NH_4C_4H_5O_6$. Nadelgruppen (L., G.). Leichter löslich als Ammoniumditartrat (L., G.). Kann aus lauem Wasser umkrystallisiert werden; beim Kochen damit liefert es Ammoniumditartrat (L., G.). — $KC_4H_5O_6$. Gleicht dem Ammoniumsalz (L., G.). — $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$. Körnige Krystalle. Leichter löslich als Calciumtartrat (L., G.). — $BaC_4H_4O_6 + H_2O$ (bei 160°). Kugeln (L.; G.).

Ditartrylsäure $C_8H_{10}O_{11}$ („Tartralsäure" von FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 356; „Isoweinsäure" von LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 361). *B.* Bei längerem Erhitzen von d-Weinsäure auf den Schmelzpunkt (H. SCHIFF, *A.* **125**, 132; LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 361; FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 356; *A.* **78**, 301; vgl. auch BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 37, 40). Beim Erhitzen von Metaweinsäure (s. o.) mit Isotartridsäure (s. u.) (H. SCHIFF, *A.* **125**, 134). — Zerfließliches Gummi; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H. SCH.; FR.). Über Drehungsvermögen wäßr. Lösungen allein und in Gegenwart von Borsäure vgl. BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 42, 43. — Geht in wäßr. Lösung allmählich in Weinsäure über (FR.). Die Salze sind meist löslich in Wasser und werden daraus durch Alkohol als Öle oder amorphe Massen gefällt (H. SCH.). — $CuC_8H_8O_{11}$ (H. SCH.). Grünes Harz (L., G.). — $Ag_2C_8H_8O_{11}$ (H. SCH.; L., G.). — $CaC_8H_8O_{11}$ (H. SCH.). Klebriger Niederschlag. Unlöslich in Alkohol (L., G.). — $BaC_8H_8O_{11}$. Schwer löslich in Wasser (H. SCH.). — $PbC_8H_8O_{11}$. Unlöslich in Wasser (H. SCH.; L., G.).

Isotartridsäure, „lösliches Weinsäureanhydrid" $C_4H_4O_5$ („Tartrelsäure" von FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 367; *A.* **78**, 301). *B.* Man erhitzt Weinsäure über den Schmelzpunkt, bis sie sich aufbläht (LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 366; FRÉMY, *A. ch.* [2] **68**, 367; *A.* **78**, 301; vgl. H. SCHIFF, *A.* **125**, 141; ferner BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 37). — Amorphe zerfließliche Masse; löslich in Wasser und Alkohol (FR.). Über Drehungsvermögen wäßr. Lösungen allein und in Gegenwart von Borsäure vgl. BIOT, *A. ch.* [3] **29**, 42, 43. — Geht bei längerem Erhitzen in „unlösliches Weinsäureanhydrid" $C_4H_4O_5$ (s. u.) über (L., G.; vgl. FR.). Verwandelt sich in wäßr. Lösung allmählich in Weinsäure (FR.). — Die Alkalisalze sind löslich in Wasser und daraus durch Alkohol als Öle fällbar (FR.; H. SCH.). Sie gehen rasch in Salze der Ditartrylsäure (s. o.) über (H. SCH.). — $CuC_8H_6O_{10}$ (H. SCH.). — $CaC_8H_6O_{10}$. Amorph. Unlöslich in Wasser (L., G.; H. SCH.). — $BaC_8H_6O_{10}$ (L., G.; H. SCH.). — $SrC_8H_6O_{10}$ (L., G.). — $PbC_8H_6O_{10}$ (L., G.; H. SCH.).

Weinsäureanhydrid, „unlösliches Weinsäureanhydrid" $C_4H_4O_5$. *B.* Bei 8-stündigem Schmelzen von 30 g Weinsäure bei 170° (FRÉMY, *A.* **78**, 310). Beim Erhitzen von Isotartridsäure auf 180° (LAURENT, GERHARDT, *J. pr.* [1] **46**, 368). — Weiße Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (FR., *A. ch.* [2] **68**, 374). — Wird durch Wasser und Alkalien in d-Weinsäure übergeführt (FR., *A. ch.* [2] **68**, 374, 375).

Sonstige Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Weinsäure.

Isopyrotritarsäure $C_7H_8O_3$. *B.* Bei der Kalzination der Weinsäure in Gegenwart von Kaliumdisulfat, neben Brenzweinsäure und Brenztraubensäure in einer Ausbeute von 1‰ (SIMON, *C. r.* **131**, 586). — Prismen (aus Alkohol), feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Sintert bei 158°, schmilzt bei 164° (S., *C. r.* **131**, 586). Sublimiert leicht in Form weißer Nadeln, bisweilen auch in durchsichtigen Blättchen (S., *C. r.* **131**, 586). Löslich in etwa

---

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] ist es von ZWIKKER (*R.* **35**, 254) wahrscheinlich gemacht worden, daß Metaweinsäure ein Gemisch von überschmolzener Weinsäure mit deren Anhydrisierungsprodukten ist.

25 Tln. siedendem Wasser, in Alkohol, Äther und Essigsäure (S., *C. r.* **131**, 587). — Schwache Säure, neutral gegen Helianthin, sauer gegen Phthalein und Lackmus (S., *C. r.* **131**, 587). Reduziert Permanganat, ist aber auf FEHLINGsche Lösung auch in der Hitze ohne Wirkung (S., *C. r.* **131**, 587). Addiert in der Kälte Brom (S., *C. r.* **131**, 587). Die Lösung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel wird durch Ferrichlorid intensiv und beständig violett gefärbt; die Färbung verschwindet durch einige Tropfen einer konz. Säure und tritt bei genügender Verdünnung mit Wasser wieder auf; verdünnte Alkalien rufen einen Farbenumschlag in Orangerot hervor (S., *C. r.* **131**, 618). — $KC_7H_7O_3+2H_2O$. Lamellen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (S., *C. r.* **131**, 587). — $Fe(C_7H_7O_3)_3+2H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Löslich in Wasser mit lebhaft roter Farbe; empfindlicher Indicator in der Acidimetrie (Farbenumschlag von Violettrosa in Gelb und umgekehrt) (S., *C. r.* **131**, 619). Verwendung als titrimetrischer Indicator, der zugleich Helianthin und Phenolphthalein ersetzen kann: S., *C. r.* **135**, 437.

Dipyrotartraceton $C_{18}H_{24}O_4$. *B.* Zu 1 % bei der trocknen Destillation der Weinsäure (BOURGOIN, *Bl.* [2] **29**, 310). — Öl von aromatischem Geruch. Kp: ca. 230°. Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 280° im geschlossenen Gefäß. Absorbiert in der Kälte Brom. Wird von konz. Kalilauge nicht angegriffen.

Funktionelle Derivate der d-Weinsäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxyl-Funktion entstanden sind.

Rechtsdrehende α.α′-Dimethoxy-bernsteinsäure, Bis-methyläther-d-weinsäure, Dimethylo-d-weinsäure $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die Ester entstehen aus Estern der d-Weinsäure durch Behandlung mit Methyljodid und Silberoxyd und liefern bei der Verseifung die freie Säure (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **79**, 959). — Prismen (aus Wasser), Platten (aus Aceton). F: 151° (unscharf) (P., I., *Soc.* **79**, 959). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol (P., I., *Soc.* **79**, 959). $[\alpha]_D^{20}$: +89,29° (in Aceton; c = 8,9091), +95,80° (in Aceton; c = 1,7797), +74,74° (in Wasser; c = 8,9104) (P., I., *Soc.* **79**, 962). — Zersetzt sich völlig bei der Destillation im Vakuum (P., I., *Soc.* **79**, 960). Einw. von Acetylchlorid: P., I., *Soc.* **79**, 960. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht d-Weinsäure (P., BARBOUR, *Soc.* **79**, 972). — Saures Ammoniumsalz. Prismen (P., I., *Soc.* **79**, 961). — Neutrales Ammoniumsalz. Nadeln (P., I., *Soc.* **79**, 961). — $NaC_6H_9O_6$ (bei 100°). Prismen. In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +57,03° (c = 10,0116), +58,50° (c = 2,000) (P., I., *Soc.* **79**, 962). — $Na_2C_6H_8O_6$. Sehr leicht löslich in Wasser. In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +52,68° (c = 10,1755), +54,00° (c = 2,0370) (P., I., *Soc.* **79**, 962). — Silbersalz. Sehr leicht löslich in Wasser, zersetzt sich beim Abdampfen der Lösung (P., I., *Soc.* **79**, 961). — $CaC_6H_8O_6+2H_2O$. Prismen. Wird bei 160° wasserfrei. In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +42,38° (c = 10,6535), +46,37° (c = 2,1350) (P., I., *Soc.* **79**, 962). — $BaC_6H_8O_6+5H_2O$. Prismen. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 20° in 100 ccm 1,38 g wasserfreies Salz (P., I., *Soc.* **79**, 961). In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +27,22° (c = 1,3775) (P., I., *Soc.* **79**, 962). — $ZnC_6H_8O_6+2H_2O$. Prismen. Wird bei 160° wasserfrei. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 20° ca. 4,4 % wasserfreies Salz (P., I., *Soc.* **79**, 961). In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: −5,95° (c = 4,3690), +6,18° (c = 2,1845), +36,62° (c = 0,5461).

Rechtsdrehende α.α′-Diäthoxy-bernsteinsäure, Diäthylo-d-weinsäure $C_8H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester (S. 512) entsteht beim Behandeln von d-Weinsäure-diäthylester mit Äthyljodid und Silberoxyd; er liefert beim Verseifen die freie Säure (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 159; vgl. auch BUCHER, *Am.* **23**, 80). — Prismen (aus Wasser). F: 126—128°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$ in wäßr. Lösung: +66,31° (c = 10,1488), +66,51° (c = 4,0595). — $Na_2C_8H_{12}O_6$. $[\alpha]_D^{17}$ in wäßr. Lösung: +41,11° (c = 3,138). — $Ag_2C_8H_{12}O_6$. Löslich in Wasser. — $BaC_8H_{12}O_6+4H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{16}$ in wäßr. Lösung: +26,25° (c = 1,8092).

Rechtsdrehende α.α′-Diisopropyloxy-bernsteinsäure, Diisopropylo-d-weinsäure $C_{10}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot C_3H_7)\cdot CH(O\cdot C_3H_7)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des aus Silber-d-tartrat und Isopropyljodid in Benzol entstehenden Produkts (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 156). — Nicht rein erhalten. — $CaC_{10}H_{16}O_6$ (bei 130°). Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen der wäßr. Lösung gefällt.

Methylenäther-d-weinsäure, Monoformal-d-weinsäure $C_5H_6O_6$ =
$HO_2C\cdot CH$———$CH\cdot CO_2H$
$O\cdot CH_2\cdot O$
s. Syst. No. 2867.

Linksdrehende αα'-Diacetoxy-bernsteinsäure, Diacetyl-d-weinsäure, Weinsäurediacetat $C_8H_{10}O_8$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit 3 Tln. Acetylchlorid entsteht Diacetylweinsäureanhydrid $C_8H_8O_7$ (Syst. No. 2549), das sich in Wasser langsam unter Bildung von Diacetylweinsäure löst (PILZ, *J.* **1861**, 368; PERKIN, *A. Spl.* **5**, 287). — Zerfließliche Krystalle (aus Äther) mit $3H_2O$ (COLSON, *Bl.* [3] **7**, 239, 806). F: 58° (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Benzol (PICTET, *J.* **1882**, 855). Die Lösungen der Säure sind linksdrehend (C.). Für wäßr. Lösungen ist $[\alpha]_D^{??}$: —23,04° (c = 17,95), —19,32° (c = 3,76) (PICTET, *J.* **1882**, 856). — Zerfällt beim Eindampfen der wäßr. Lösung (PILZ) sowie beim Erwärmen mit Alkalilaugen (PILZ; PERKIN) in Weinsäure und Essigsäure. Verseifungsgeschwindigkeit: RATH, *A.* **358**, 107. Setzt sich mit Alkohol, namentlich in Gegenwart von Natriumhydroxyd, zu Weinsäure und Essigsäureäthylester um (KREMANN, *M.* **29**, 23); Einfluß der Alkalimenge auf diese Reaktion: KR., *M.* **29**, 39. — Die Salze sind sehr leicht löslich (PE.); sie sind in wäßr. Lösung linksdrehend (Co., *Bl.* [3] **7**, 239). — $KC_8H_9O_8$ (bei 100°). Krystallpulver (PE.). — $CuC_8H_8O_8$ (bei 100°). Blaue Krystalle (PE.). — $Ag_2C_8H_8O_8$. Krystallmasse (PE.). — $CaC_8H_8O_8$. Amorph. Zerfließlich (PE.). — $BaC_8H_8O_8$. Zerfließliche Nadeln (PE.).

Monoallophanoyl-d-weinsäure $C_6H_8O_8N_2$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Cyansäuredampf auf Weinsäurediäthylester; er liefert bei der Verseifung mit Salzsäure die freie Säure (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1578). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Ag_2C_6H_6O_8N_2$. Niederschlag.

Dinitrat der d-Weinsäure, „Dinitroweinsäure" $C_4H_4O_{10}N_2$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf d-Weinsäure (DESSAIGNES, *A.* **82**, 362). — *Darst.* 10 g fein gepulverte Weinsäure werden in ein Gemisch von 30 g Salpetersäure (D: 1,52) und 8 g Phosphorpentoxyd eingetragen und unter Kühlung ½ Tag stehen gelassen; man saugt den Krystallbrei über Glaswolle ab, schüttelt in kleinen Portionen mit Äther und Eis, indem man das jeweils gebildete Wasser abläßt und abwechselnd neues Eis und Dinitroweinsäure einträgt, wäscht die ätherische Lösung mit Eiswasser und dunstet sie im Exsiccator ein (BEHREND, OSTEN, *A.* **343**, 153; vgl. KEKULÉ, *A.* **221**, 245). — Seidenartige, sehr unbeständige Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform (FRANKLAND, HEATHCOTE, HARTLE, *Soc.* **83**, 160). $[\alpha]_D^{20}$: +13,7° (in Methylalkohol; p = 9,0909), +13,48° (in Alkohol; p = 9,0909) (FR., HE., HA., *Soc.* **83**, 164). — Die wäßr. Lösung zersetzt sich schon etwas oberhalb 0° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickoxyd und Bildung von Tartronsäure (DES., *A.* **82**, 363; vgl. DEMOLE, *B.* **10**, 1788). Die Lösung der Dinitroweinsäure in absolutem Alkohol ist beständiger (DES., *J.* **1857**, 306). Beim Kochen mit Alkohol (D: 0,925) entsteht Tartronsäure (DEMOLE, *B.* **10**, 1789) Läßt man eine mit rohem Äthylnitrit (Lösung von salpetriger Säure in Alkohol) versetzte ätherische Dinitroweinsäure-Lösung mehrere Tage stehen, so entsteht Dioxyweinsäure (KEKULÉ, *A.* **221**, 246). Von Schwefelammonium wird Dinitroweinsäure in Weinsäure übergeführt (DES., *A.* **82**, 362). Beim Erwärmen mit Natriumdisulfitlösung entsteht etwas Glyoxal (HINSBERG, *B.* **24**, 3236). Beim Versetzen mit Acetaldehyd und Ammoniak entsteht 2-Methyl-glyoxalin-dicarbonsäure-(4.5) $\begin{matrix}HO_2C\cdot C-N= \\ HO_2C\cdot C-NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3667) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 529). — $NH_4C_4H_3O_{10}N_2$. Prismen (DES., *J.* **1857**, 306). — $Ag_2C_4H_2O_{10}N_2$ + H_2O (DES., *J.* **1857**, 306).

b) Derivate, die durch Veränderung der Carboxyl-Funktion (bezw. der Carboxyl- und der Hydroxyl-Funktion) entstanden sind.

Rechtsdrehender αα'-Dioxy-bernsteinsäure-monomethylester, Monomethylester der d-Weinsäure, Monomethyl-d-tartrat $C_5H_8O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von d-Weinsäure mit Methylalkohol (GUÉRIN-VARRY, *A. ch.* [2] **62**, 77; *A.* **22**, 248), neben Weinsäuredimethylester (MARCKWALD, KARCZAG, *B.* **42**, 1518). — Rhombisch bisphenoidische (TANNHÄUSER, *Z. Kr.* **45**, 183) Prismen (aus Wasser) mit 1 Mol. Wasser; F: 76° (MA., K.). 1 Tl. löst sich in 4 Tln. Wasser von Zimmertemperatur; leicht löslich in Essigester und Aceton (T.). 50 ccm einer Lösung in 99%igem Alkohol von Zimmertemperatur enthalten 0,5183 g (FAYOLLAT, *C. r.* **117**, 632, 633). Schwer löslich in Äther (G.-V., *A. ch.* [2] **62**, 79). Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: $[\alpha]_D^{18,5}$: +14,56° (c = 35); $[\alpha]_D^{17,5}$: +16,05° (c = 21); $[\alpha]_D^{15,5}$: +18,41° (c = 10,5); $[\alpha]_D^{19}$: +18,71° (c = 6,3) (MA., K.); $[\alpha]_D$: +18,1° (0,5183 g in 25 ccm) (F.). Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung: F. Drehungsvermögen der Salze in wäßr. und alkoholischer Lösung: F. Drehung in Gegenwart von Uranylsalz: WALDEN, *B.* **30**, 2891. Elektrolytische Dissoziations-

konstante k bei 25°: $4,6 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 474). — Wird von kochendem Wasser in Methylalkohol und Weinsäure gespalten (G.-V.). Verseifungsgeschwindigkeit in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 103.

Ammoniumsalz. Krystallisiert schwierig; zerfließlich. $[\alpha]_D$: +28,0° (0,5727 g in 25 ccm wäßr. Lösung) (FAYOLLAT, *C. r.* **117**, 632). — $LiC_5H_7O_6$. Krystalle. 50 ccm der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 99 %igem Alkohol enthalten 0,0806 g (F.). $[\alpha]_D$: +26,5° (0,5370 g in 25 ccm wäßr. Lösung) (F.). — $NaC_5H_7O_6$. Krystalle. 50 ccm der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 99 %igem Alkohol enthalten 0,0130 g (F.). $[\alpha]_D$: +21,0° (0,5883 g in 25 ccm wäßr. Lösung). — $KC_5H_7O_6$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] **5**, 373; *A.* **44**, 84). Asymmetrische Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 216—217° unter Aufschäumen (PATTERSON, *Soc.* **85**, 1145). Molekulares Lösungsvolum in Wasser: P., *Soc.* **85**, 1157. 50 ccm der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 99 %igem Alkohol enthalten 0,0044 g (F.). $[\alpha]_D$: +22,7° (0,6393 g in 25 ccm wäßr. Lösung) (F.); $[\alpha]_D^{21,5}$: +22,86° (in Wasser; p = 5,3067) (P.). Drehung in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: P., *Soc.* **85**, 1122, 1146. — $KC_5H_7O_6 + \frac{1}{2} H_2O$. Rechteckige Prismen (aus wäßr. Alkohol). In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; unlöslich in trocknem Methylalkohol und Alkohol von 95 Vol.-Proz. Erweicht gegen 150° (GUÉRIN-VARRY, *A. ch.* [2] **62**, 81; *A.* **22**, 250). — $Ca(C_5H_7O_6)_2 + 5 H_2O$. Krystalle. Gibt das Krystallwasser bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator vollständig ab. Leicht löslich. Für die wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +17,80° (c = 22,5), +18,56° (c = 10,1), +17,32° (c = 5,06) (MARCKWALD, KARCZAG, *B.* **42**, 1519). — $Ba(C_5H_7O_6)_2 + H_2O$ (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **61**, 200). Gerade Prismen; krystallisiert schwierig (G.-V.). Leichter löslich in heißem Wasser als in kaltem; unlöslich in trocknem Methylalkohol und Alkohol von 95 Vol.-Proz. (G.-V.).

Rechtsdrehender *a.a'*-**Dioxy-bernsteinsäure-dimethylester, Dimethylester der d-Weinsäure, Dimethyl-d-tartrat** $C_6H_{10}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von d-Weinsäure mit Methylalkohol, neben dem Monomethylester (MARCKWALD, KARCZAG, *B.* **42**, 1518). Aus dem Diäthylester (S. 512) durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (PATTERSON, DICKINSON, *Soc.* **79**, 282). — *Darst.* Ein kalt gehaltenes Gemisch gleicher Teile Weinsäure und Methylalkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt, durch die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit trockne Luft geleitet und der Rückstand unter stark vermindertem Druck auf 100° erwärmt; das Zurückbleibende wird noch zweimal in gleicher Weise mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff behandelt, und der gebildete Ester endlich im Vakuum fraktioniert (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* **13**, 1176). Zur Erzielung einer höheren Ausbeute dampft man die methylalkoholische Lösung der Weinsäure vor dem Sättigen mit Chlorwasserstoff möglichst ein, wodurch infolge teilweiser Veresterung der Weinsäure schon viel Wasser entfernt wird (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 441).

Krystalle. Verharrt lange in überschmolzenem Zustand (A., PI.; PATTERSON, *Soc.* **85**, 765). Existiert in zwei Modifikationen, die bei 48° (A., PI.) bezw. 61,5° (PA.) schmelzen; die niedriger schmelzende Modifikation liefert in überschmolzenem Zustand bei Berührung mit der höher schmelzenden Modifikation Krystalle der letzteren (PA.). Beide Modifikationen können aus Benzol ohne Änderung des Schmelzpunktes umkrystallisiert werden (PA.). Die höher schmelzende Modifikation kann auch aus Wasser unverändert umkrystallisiert werden (PA.). — Kp: 280°; Kp_{23}: 163° (unkorr.) (A., PI.); Kp_{12}: 158,5° (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1399). — D_{18}^{49}: 1,317; D_{18}^{85}: 1,270 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 670); D_4^{50}: 1,3046; D_4^{60}: 1,2945; D_4^{70}: 1,2832; D_4^{80}: 1,2725; D_4^{90}: 1,2621 (WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 174); D^{100}: 1,2500 (PICTET, *J.* **1882**, 856); Dichten der überschmolzenen Verbindung: D^{15}: 1,3403 (A., PI.); D^{20}: 1,3284 (PI.). — Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (A., PI.). Die höher schmelzende Modifikation ist in Wasser und Benzol viel weniger löslich als die niedriger schmelzende (PA., *Soc.* **85**, 766). Molekulares Lösungsvolum in Wasser: PA., *Soc.* **85**, 1155. Schmelzkurve von Gemischen mit Dimethyl-l-tartrat: ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 467. Molekulargewichtsbestimmungen in organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen: WALDEN, *B.* **39**, 665; vgl. auch BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 188. — Drehungsvermögen der überschmolzenen Verbindung: $[\alpha]_D^{20}$: +2,74° (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1310), +2,2° (WALDEN, *B.* **38**, 399), +2,142 (PI.); $[\alpha]_D^{16,8}$: +1,83°; $[\alpha]_D^{99}$: +6,15° (PA., *Soc.* **85**, 765). $[\alpha]_D^{100}$: +5,996° (PI.). Drehungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: PA., DICKINSON, *Soc.* **79**, 283; PA., *Soc.* **85**, 765. Drehung und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 174. Einfluß des Lösungsmittels und der Assoziation auf die Drehung: WALDEN, *B.* **38**, 385. Drehung in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: PA., *Soc.* **85**, 1126, 1149. Spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln (c = 16): $[\alpha]_D^{70}$: +12,06°, $[\alpha]_D^{50}$: +10,05°, $[\alpha]_D^{5}$: +3,4° (in Benzol); $[\alpha]_D^{50}$: +1,26°, $[\alpha]_D^{0}$: — 6,75° (in Chloroform); $[\alpha]_D^{70}$: +13,23°, $[\alpha]_D^{0}$: +7,68° (in Essigsäureäthylester); $[\alpha]_D^{50}$: +13,36°, $[\alpha]_D^{0}$: +9,91° (in Aceton); $[\alpha]_D^{50}$: +13,82°, $[\alpha]_D^{0}$: +9,32° (in Methylalkohol) (WA., *B.* **38**, 385, 399). Für die Lösung in Chloroform ist bei c = 5,5231 $[\alpha]_D^{26}$: —7,8° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 444). Drehungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen in verschieden starken Lösungen in organischen Lösungs-

mitteln: WA., *B.* **39**, 669. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 619,5 Cal. (OSSIPOW, *Ph. Ch.* **4**, 581). — Innere Reibung beim Schmelzpunkt: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 670.

Stufenweise Verseifung durch 0,1- und 0,01-n-Salzsäure: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 103. Geht beim Kochen mit äthylalkoholischer Salzsäure in Weinsäurediäthylester über (PA., DI., *Soc.* **79**, 281). Reagiert mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von $a.a.a'.a'$-Tetraphenyl-erythrit (Syst. No. 602) (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **85**, 1666).

Rechtsdrehender $a.a'$-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Dimethylo-d-weinsäure-dimethylester $C_8H_{14}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Weinsäuredimethylester durch Silberoxyd und Methyljodid (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **79**, 957). — Prismen. F: 57°; D_4^{60}: 1,1317; $[a]_D^{50}$: +82,52° (PU., I.). Einfluß von Lösungsmitteln auf die optische Drehung: PU., BARBOUR, *Soc.* **79**, 973.

Rechtsdrehender a-Oxy-a'-[trichloracetoxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Mono-[trichloracetyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_8H_9O_7Cl_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von Weinsäuredimethylester mit Trichloracetylchlorid auf 110° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 186). — F: 79—80°. D_4^{17}: 1,5083. $[a]_D^{17}$: +8,29°; $[a]_D^{100}$: +10,15°.

Linksdrehender $a.a'$-Diacetoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Diacetyl-d-weinsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Weinsäuredimethylester durch Acetylchlorid (PICTET, *B.* **14**, 2789; *J.* **1882**, 856). — Monoklin sphenoidische (SORET, *J.* **1884**, 465; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 310) Prismen. F: 103° (PICTET, *B.* **14**, 2790). Kp_{21}: 182—183° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 454). D_{18}^{104}: 1,151 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 672). Kryoskopisches Verhalten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: BRUNI, PADOA, *R. A. L.* [5] **11** I, 214. Schmelzkurve von Gemischen mit der stereoisomeren l-Verbindung: ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 467. Für die Lösung in Alkohol (D: 0,826) und c = 3,566 ist $[a]_D^{18}$: −14,23° (PICTET, *J.* **1882**, 857); für die Lösung in absolutem Alkohol und c = 2,4813 ist $[a]_D^{25}$: −15,1° (FR.). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] **4**, 244. Innere Reibung beim Schmelzpunkt: BECK.

Bei gewöhnlicher Temp. linksdrehender $a.a'$-Bis-[chloracetoxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Bis-[chloracetyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{10}H_{12}O_8Cl_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-tägiges Erhitzen von Weinsäuredimethylester mit Chloracetylchlorid auf 160—170° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 1056). — *Darst.:* FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* **73**, 207. — Krystalle (aus Toluol). F: 55° (FRA., PATTERSON, *Soc.* **73**, 193). Kp_{18}: 217° (FRA., P.); Kp_{14}: 187—190° (FREU.). D_4^{0}: 1,4224; D_4^{40}: 1,3957; D_4^{6}: 1,3723; D_4^{80}: 1,3476; D_4^{100}: 1,3245 (FRA., T.). $[a]_D^{14}$: −0,80° (FRA., P.); $[a]_D^{18}$: −0,68°; $[a]_D^{100}$: +2,43° (FRA., T.).

Rechtsdrehender $a.a'$-Bis-[dichloracetoxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Bis-[dichloracetyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_8Cl_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von Weinsäuredimethylester mit Dichloracetylchlorid auf 110° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 189). — F: 64—65°. Kp_{15}: 220—221°. D_4^{19}: 1,5058; D_4^{54}: 1,4620; D_4^{100}: 1,4083. $[a]_D^{19,2}$: +11,97°; $[a]_D^{98,5}$: +10,96°.

Linksdrehender $a.a'$-Bis-[propionyloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Dipropionyl-d-weinsäure-dimethylester $C_{12}H_{18}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismen. F: 27—27,5°; Kp_{730}: 287—289°; Kp_{12}: 184—185°; D^{15}: 1,181; $[a]_D^{15}$: −10,7° (flüssig); für die alkoholische Lösung (0,85 g in 16 ccm) ist $[a]_D^{20}$: −12,4° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 310; *A. ch.* [7] **3**, 456). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: FR., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Linksdrehender $a.a'$-Bis-[butyryloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Dibutyryl-d-weinsäure-dimethylester $C_{14}H_{22}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_3H_7)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_3H_7)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{731}: 300—302°; Kp_{26}: 212°; Kp_{11}: 200—203° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 311; *A. ch.* [7] **3**, 459). D^{14}: 1,145. $[a]_D^{13}$: −15,1° (flüssig). Für die alkoholische Lösung (1,05 g in 18 ccm) ist $[a]_D^{19}$: −12,6°.

Linksdrehender $a.a'$-Bis-[isobutyryloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Diisobutyryl-d-weinsäure-dimethylester $C_{14}H_{22}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 45° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 469). Für die alkoholische Lösung (0,72 g in 12 ccm) ist $[a]_D^{17}$: −13,4°.

Linksdrehender $a.a'$-Bis-[n-valeryl-oxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Di-n-valeryl-d-weinsäure-dimethylester $C_{16}H_{26}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{11}: 208—210°; D^{8}: 1,101; $[a]_D^{16}$: −16,1°; für die alkoholische Lösung (0,89 g in 16 ccm) ist $[a]_D^{19}$: −12,9° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 312; *A. ch.* [7] **3**, 461). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 257.

Linksdrehender $a.a'$-Bis-[isovaleryloxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Diisovaleryl-d-weinsäure-dimethylester $C_{16}H_{26}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH$

$[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssig. $D^{17,5}$: 1,107; $[\alpha]_D^{16,5}$: $-13,9^0$; für die alkoholische Lösung (1,26 g in 23 ccm) ist $[\alpha]_D^{13}$: $-9,4^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 369; *A. ch.* [7] 3, 471). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] 4, 245.

Linksdrehender α.α'-Bis-[n-capronyl-oxy]-bernsteinsäure-dimethylester, Di-n-capronyl-d-weinsäure-dimethylester $C_{18}H_{30}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssig. D^{14}: 1,078; $[\alpha]_D^{16}$: $-15,9^0$; für die alkoholische Lösung (1,17 g in 21 ccm) ist $[\alpha]_D^{13}$: $-12,4^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 313; *A. ch.* [7] 3, 463); für die Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D$: $-21,2^0$ (c = 2,4575), $-18,9^0$ (c = 12,5204) (F., *A. ch.* [7] 4, 253).

Thionyl-d-weinsäure-dimethylester $C_6H_8O_7S$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH$—$CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (mit $O\cdot SO\cdot O$ verbrückt) s. Syst. No. 2970.

Mononitrat des d-Weinsäure-dimethylesters, „Mononitroweinsäuredimethylester" $C_6H_9O_8N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus Weinsäuredimethylester, rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 0^0 (WALDEN, *B.* 35, 4366; 36, 778) neben der entsprechenden Dinitroverbindung (s. u.) (FRANKLAND, HEATHCOTE, HARTLE, *Soc.* 83, 159). — Prismen (aus Benzol). F: 97^0 (F., HE., HA.), $92-94^0$ (W.). — Zersetzt sich langsam bei 100^0 (F., HE., HA.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (F., HE., HA.). $[\alpha]_D^{20}$: $+28,31^0$ in Methylalkohol (p = 9,0909), $+27,36^0$ in Alkohol (p = 9,0909), $+16,53^0$ in Benzol (p = 1,765) (F., HE., HA.). $[\alpha]_D$: $+27,54^0$ in Alkohol (c = 2,415) (W.). Der optische Drehungswert nimmt bei mehrjährigem Stehen ab (W.). — Schmeckt erst esterartig, dann chininartig bitter (W.).

Dinitrat des d-Weinsäure-dimethylesters, „Dinitroweinsäuredimethylester" $C_6H_8O_{10}N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Weinsäuredimethylester bei $4-5^0$, neben dem Mononitrat; Ausbeute ca. 37% (FRANKLAND, HEATHCOTE, HARTLE, *Soc.* 83, 156). — Weiße Prismen (aus Äther oder Schwefelkohlenstoff). F: 75^0. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Nicht explosiv. $[\alpha]_D^{20}$: $+14,73^0$ in Alkohol (p = 9,0909), $+19,54^0$ in Methylalkohol (p = 9,0909), $+19,52^0$ in Benzol (p = 7,53).

Rechtsdrehender α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-monoäthylester, Monoäthylester der d-Weinsäure, Monoäthyl-d-tartrat $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäure und Äthylalkohol schon in der Kälte (GUÉRIN-VARRY, *A. ch.* [2] 62, 58; *A.* 22, 239). — *Darst.* Man läßt die Lösung von Weinsäure in gleich viel kochendem absolutem Alkohol in einer Retorte bei $60-70^0$ auf $^2/_3$ verdunsten, verdünnt mit Wasser und läßt freiwillig krystallisieren GUÉRIN-VARRY). — Schief abgeschnittene, sehr zerfließliche Prismen. F: ca. 90^0 (G.-V.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G.-V.). In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: $+21,8^0$ (0,563 g in 25 ccm wäßr. Lösung) (FAYOLLAT, *C. r.* 117, 632). Drehungsvermögen in Alkohol: F. — Wird von kochendem Wasser in Alkohol und Weinsäure gespalten (G.-V.). Verseifungsgeschwindigkeit in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* 66, 103.

$LiC_6H_9O_6$. Krystalle (aus Wasser). Die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung in 99%igem Alkohol enthält in 50 ccm 0,3526 g Salz (FAYOLLAT, *C. r.* 117, 632, 633). Für die wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: $+28,8^0$ (0,5822 g in 25 ccm Lösung) (F.). — $NaC_6H_9O_6$. Krystallpulver. Schwer löslich in absolutem Alkohol (GUÉRIN-VARRY, *A. ch.* [2] 62, 68; MULDER, *R.* 8, 370). 50 ccm der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 99%igem Alkohol enthalten 0,0446 g Salz (F.). Für die wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: $+27,5^0$ (0,6328 g in 25 ccm Lösung) (F.). — $KC_6H_9O_6$ (DUMAS, PIRIA, *A. ch.* [3] 5, 375). Rhombisch bisphenoidische (G.-V.; DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 3, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 307) Säulen. Enthält nach GUÉRIN-VARRY $^1/_2 H_2O$; nach FAYOLLAT wird es aus wäßr. Lösung in wasserfreiem Zustand erhalten. Beginnt bei 205^0 zu schmelzen, zersetzt sich bei 212^0 (PATTERSON, *Soc.* 85, 1147). Löslich in 0,94 Tln. Wasser von $23,5^0$ (G.-V.). 50 ccm der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in 99%igem Alkohol enthalten 0,0154 g Salz (F.). Molekulares Lösungsvolum in Wasser: PA., *Soc.* 85, 1157. In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: $+21,6^0$ (0,6825 g in 25 ccm Lösung) (F.). Drehung in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: PA., *Soc.* 85, 1122, 1147. — $AgC_6H_9O_6$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (G.-V.). — $Ca(C_6H_9O_6)_2$. In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: $+24,3^0$ (0,6226 g in 25 ccm Lösung) (F.). — $Ca(C_6H_9O_6)_2 + 5 H_2O$. Prismen (G.-V.). — $Ba(C_6H_9O_6)_2$. Für die wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D$: $+20,3^0$ (0,7767 g in 25 ccm Lösung) (F.). — $Ba(C_6H_9O_6)_2 + 2 H_2O$. Fächerförmige Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 23^0 38,1 Tle., bei 100^0 127,6 Tle. Unlöslich in Alkohol und Methylalkohol (G.-V.). — $Pb(C_6H_9O_6)_2$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (PETRIEW, EGHIS, Ж. 7, 150).

Rechtsdrehender α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-diäthylester, Diäthylester der d-Weinsäure, Diäthyl-d-tartrat $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus

Silbertartrat und Äthyljodid (RODGER. BRAUNE, *Soc.* **73**, 302; vgl. dazu PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 154). — *Darst.* Analog dem Dimethylester (S. 510) (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* **13**, 1176). Man kocht 20 g Weinsäure mit 80 g absolutem Alkohol und 0,8 g HCl 4 Stunden; Ausbeute 72,8% (E. FISCHER, SPEYER, *B.* **28**, 3255). Man erhitzt 20—25 g rohen Monoäthylester mit 40 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 160°, destilliert den Alkohol ab und rektifiziert den Ester unter vermindertem Druck (FRANKLAND, MC CRAE, *Soc.* **73**, 310; vgl. auch BERTHELOT, *A. ch.* [3] **68**, 263). Apparat zur Darstellung: FRA., ASTON, *Soc.* **79**, 517.

Flüss. F: 17° (FRANCHIMONT, Privatmitteilung). Kp: 280°; Kp_{19}: 162° (unkorr.) (AN., PIC.). Kp_{197}: 232—233° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **51**, 363). Kp_{11}: 157° (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1399). — D^{14}: 1,2097 (AN., PIC.); D^{20}: 1,1989 (LANDOLT, *A.* **189**, 324); D^{20}: 1,2059; D^{100}: 1,1279 (PICTET, *J.* **1882**, 856); D^{15}_{15}: 1,2097; D^{25}_{25}: 1,2019 (PE.); D^{20}_{4}: 1,2036; D^{40}_{4}: 1,1840; D^{60}_{4}: 1,1642; D^{80}_{4}: 1,1445 (WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 174); $D^{131,2}$: 1,0919; $D^{173,8}$: 1,0507 (PATTERSON, *Soc.* **93**, 1852). — Wärmetönung und Volumänderung beim Mischen von Weinsäurediäthylester mit Wasser, Äthylenbromid, Methylalkohol, Nitrobenzol, Benzaldehyd und Chinolin: PA., MONTGOMERIE, *Soc.* **95**, 1136. Molekulares Lösungsvolum in Wasser: PA., *Soc.* **85**, 1153; in Chloroform: PA., *Soc.* **87**, 313; in aromatischen Kohlenwasserstoffen: PA., *Soc.* **81**, 1131; in aromatischen Nitrokörpern: PA., *Soc.* **93**, 1856. Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen: PATTERSON, *Soc.* **81**, 1111, 1132; PA., THOMSON, *B.* **40**, 1252; WALDEN, *B.* **39**, 666. — α^{20}_{D}: +9,30° (l = 1) (FRANKLAND, WHARTON, *Soc.* **69**, 1310). $[\alpha]^{20}_{D}$: +7,659°; $[\alpha]^{100}_{D}$: +13,291° (PICTET). $[\alpha]^{20}_{D}$: +7,45° (WALDEN, *B.* **38**, 399), 7,48° (WINTHER, *Ph. Ch.* **60**, 576). $[\alpha]^{17,8}_{D}$: +7,64°; $[\alpha]^{35,3}_{D}$: +9,39°; $[\alpha]^{99,9}_{D}$: +13,28°; $[\alpha]^{143}_{D}$: +14,75°; $[\alpha]^{175}_{D}$: +14,99° (PA., *Soc.* **93**, 1852). Optische Drehung bei Temperaturen zwischen 10,8 und 100°: PA., *Soc.* **85**, 766; zwischen 20° und 80°: WI., *Ph. Ch.* **41**, 175; zwischen —65° und +150°: WA., *B.* **38**, 366. In wäßr. Lösung ist $[\alpha]^{28,7}_{D}$: +26,35° (p = 4,99894); $[\alpha]^{23,3}_{D}$: +23,49° (p = 25,0338); $[\alpha]^{29,5}_{D}$: +12,33° (p = 75,05) (PA., *Soc.* **85**, 1151). Drehung in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: PA., *Soc.* **85**, 1128, 1151). Drehung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (c = 16): in Benzol $[\alpha]^{20}_{D}$: +12,06°; $[\alpha]^{50}_{D}$: +10,05°; $[\alpha]^{0}_{D}$: +3,4°; in Chloroform $[\alpha]^{50}_{D}$: +1,26°; $[\alpha]^{0}_{D}$: —6,75°; in Essigsäureäthylester $[\alpha]^{70}_{D}$: +13,23°; $[\alpha]^{0}_{D}$: +7,68°; in Aceton $[\alpha]^{50}_{D}$: +13,36°; $[\alpha]^{0}_{D}$: +9,91°; in Methylalkohol $[\alpha]^{50}_{D}$: +13,82°; $[\alpha]^{0}_{D}$: +9,32° (WA., *B.* **38**, 399). Für die Lösung in Äther ist $[\alpha]_{D}$: +5,25° (p = 1,388) (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 200). $[\alpha]^{20}_{D}$ ist in Formamid in 5,345%iger Lösung: +30,13°; in Äthylenbromid in 2,311%iger Lösung: —16,72°; in Chloroform in 5,477%iger Lösung: —3,09°; in Benzol in 6,322%iger Lösung: +6,27° (WI., *Ph. Ch.* **60**, 576). Drehung in Chloroform: PA., *Soc.* **87**, 313; in aliphatischen Halogenderivaten: PA., THOMSON, *Soc.* **93**, 355; in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol und in Glycerin: PA., *Soc.* **79**, 167; in Isobutylalkohol und in sek. Octylalkohol: PA., *Soc.* **79**, 477; WI., *Ph. Ch.* **45**, 331; in Fumarsäurediäthylester, Maleinsäurediäthylester und in Bernsteinsäurediäthylester: PA., HENDERSON, FAIRLIE, *Soc.* **91**, 1842; in Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen: WI., *Ph. Ch.* **45**, 355; PA., *Soc.* **81**, 1097; in Naphthalin: PA., *Soc.* **81**, 1134; in aromatischen Halogenderivaten: PA., MC DONALD, *Soc.* **93**, 936; in aromatischen Nitrokörpern: PA., *Soc.* **93**, 1836, 1850; in Benzaldehyd und in Chinolin: PA., MC DONALD, *Soc.* **95**, 321; in Gemischen von Nitrobenzol und Äthylenbromid und von Chinolin und Äthylenbromid: PATTERSON, MONTGOMERIE, *Soc.* **95**, 1130, 1140. Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen und Assoziation des Diäthyltartrats in verschiedenen Lösungsmitteln: WALDEN, *B.* **38**, 88; **39**, 675; vgl. dagegen PA., *B.* **38**, 4090; PA., THOMSON, *B.* **40**, 1252. Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen und Lösungsvolumen in verschiedenen Lösungsmitteln: PA., *Soc.* **87**, 313; *B.* **38**, 4101; PA., THOMSON, *Soc.* **93**, 360; PA., MC DONALD, *Soc.* **93**, 939. Drehungsvermögen von Lösungen von Benz-syn- und -anti-aldoxim, Anis-syn- und -anti-aldoxim sowie von Phenylformylessigester in Diäthyltartrat und Verfolgung der in diesen Lösungen auftretenden Isomerisierungen mit Hilfe der Drehungsänderungen: PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **91**, 505. Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters bei verschiedenen Temperaturen: WALDEN, *B.* **38**, 366; WINTHER, *Ph. Ch.* **41**, 175. Rotationsdispersion in Isobutylalkohol und in Benzol: WI., *Ph. Ch.* **45**, 331. Rotationsdispersionen in verschiedenen Medien: WI., *Ph. Ch.* **60**, 576; GROSSMANN, *B.* **42**, 2647. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **51**, 363. Dielektrizitätskonstante: STEWART, *Soc.* **93**, 1060.

Wird durch Erhitzen teilweise racemisiert (PASTEUR, *C. r.* **37**, 163; *J.* **1853**, 423). — Geschwindigkeitskonstanten der stufenweisen Verseifung in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 104. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Weinsäurediäthylester entsteht Chlorfumarsäurediäthylester (HENRY, *A.* **156**, 178), in Gegenwart von Chloroform dagegen β-Chlor-d-äpfelsäure-diäthylester ($[\alpha]_{D}$: —8,05°) (S. 419) (WALDEN, *B.* **28**, 1291). Weinsäurediäthylester reagiert in Benzollösung mit Natrium unter Bildung einer Mono- und einer Dinatrium-Verbindung (s. u.) (LASSER-COHN, *B.* **20**, 2003; vgl. PERKIN, *A. Spl.* **5**, 298). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in absolutem Alkohol entstehen das Natriumsalz des Monoäthylesters und geringe Mengen einer Säure $C_4H_8O_5$ (?)

(PETRIEW, EGHIS, Ж. 7, 150). Weinsäurediäthylester reagiert nicht mit Hydroxylamin (TINGLE, *Am.* **24**, 54). Unter den Produkten der Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung von Weinsäurediäthylester finden sich nach BUCHER (*Am.* **23**, 70) sowohl symm. als auch asymm. Diäthoxybernsteinsäurediäthylester. Zinkdiäthyl wirkt heftig ein und liefert ein amorphes Salz $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH$—$CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ($O \cdot Zn \cdot O$) (MULDER, VAN DER MEULEN, *B.* **14**, 918). — Hydrolyse von Weinsäurediäthylester durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

Metallderivate des Weinsäurediäthylesters. Die Alkaliverbindungen sind in alkoholischer Lösung linksdrehend; das Drehvermögen geht mit der Zeit auch bei konstanter Temperatur durch Bildung von Mesotartraten und Racematen stark zurück (TER BRAAKE, *R.* **21**, 170). Die Dialkaliverbindungen $[C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OMe)-]_2$ werden durch Wasser in Alkalitartrate $[MeO_2C \cdot CH(OH)-]_2$ verwandelt; die Monoalkaliverbindungen $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OMe) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ liefern mit Wasser ein Gemisch von freier Weinsäure mit estersaurem Alkali $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2Me$ und Alkalitartrat (TER B., *R.* **21**, 187). — $NaC_8H_{13}O_6$. *B.* Aus Diäthyltartrat und alkoholischer Natriumäthylatlösung unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit (MULDER, *R.* **8**, 366) oder beim Eintragen von Natrium in eine Benzollösung von Diäthyltartrat (LASSER-COHN, *B.* **20**, 2003; vgl. M., *R.* **8**, 363). Hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, löslich in Äthylchlorid und Äthyljodid, unlöslich in Äther (MULDER, *R.* **8**, 369, 371, 372). Zerfällt an der Luft in Alkohol und das Natriumsalz des Monoäthylesters (M., *R.* **8**, 369). Eine ätherische Jodlösung wirkt auf das trockne Natriumsalz nicht ein (L.-C.). Löst man es in Benzol, so entsteht mit Jod (gelöst in Benzol) Jodoform (L.-C.). Brom spaltet aus dem trocknen Natriumsalz wieder Diäthyltartrat ab (L.-C.). — $Na_2C_8H_{12}O_6$. *B.* Aus 1,313 g Diäthyltartrat, 0,29 g Natrium und 6 g Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre (M., *R.* **8**, 374). Hält Alkohol zurück (M.). Unlöslich in Äther (M., *R.* **8**, 379). Zerfällt an der Luft in Alkohol und weinsaures Natrium (M., *R.* **8**, 376). Verhalten gegen Äthylchlorid: M., *R.* **8**, 378, 385; **9**, 238; **10**, 171; **12**, 51; **13**, 345; **14**, 281. — $ZnC_8H_{12}O_6$. Amorph (MULDER, VAN DER MEULEN, *B.* **14**, 918). — $(Cl_4Sb)_2C_8H_{12}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot SbCl_4) \cdot CH(O \cdot SbCl_4) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und $SbCl_5$ in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1127). Etwas hygroskopische Prismen.

Rechtsdrehender α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Dimethylo-d-weinsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester durch Silberoxyd und Methyljodid (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **79**, 958). — Gelbliches Öl. Kp_{25}: 155°; D_4^{20}: 1,0961; $[\alpha]_D^{20}$: +89,96° (P., I.); Einfluß von Lösungsmitteln auf die optische Drehung: P., BARBOUR, *Soc.* **79**, 974.

Rechtsdrehender α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Diäthylo-d-weinsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Silberoxyd, 6 Mol.-Gew. Äthyljodid und 1 Mol.-Gew. Weinsäurediäthylester (PURDIE, PITKEATHLY, *Soc.* **75**, 158). — Kp_{15}: 149—151°. D_4^{18}: 1,0460. $[\alpha]_D$: +93,23°.

Rechtsdrehender α-Oxy-α'-acetoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Monoacetyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* **5**, 283). — *Darst.* Man behandelt Weinsäurediäthylester in einer großen Menge eines indifferenten Lösungsmittels mit der berechneten Menge Acetylchlorid; von nebenher entstehendem Diacetylderivat trennt man durch Ausziehen mit Wasser, worin das letztere nicht löslich ist (MC CRAE, PATTERSON, *Soc.* **77**, 1100). — Flüssig. Leicht löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform (MC C., PA.). $D_4^{20,4}$: 1,1805 (MC C., PA.). $[\alpha]_D^{20}$: +9,76° (MC C., PA.). Für die Lösung in Alkohol bei p = 1,2767 ist $[\alpha]_D$: +2,4° (GUYE, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **13**, 205). — Nicht unzersetzt flüchtig.

Rechtsdrehender α-Oxy-α'-[chloracetoxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Mono-[chloracetyl]-d-weinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_7Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 25 g Weinsäurediäthylester und 50 g Monochloracetylchlorid bei 160°, neben viel Bis-chloracetyl-Verbindung (FRANKLAND, TURNBULL, *Soc.* **73**, 203). — Nicht ganz rein erhalten. D_4^{20}: 1,2775. $[\alpha]_D^{20}$: +11,44°; $[\alpha]_D^{99,3}$: +17,32°.

Rechtsdrehender α-Oxy-α'-[trichloracetoxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Mono-[trichloracetyl]-d-weinsäure-diäthylester $C_{10}H_{13}O_7Cl_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CCl_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 30 g Weinsäurediäthylester und 200 g Trichloracetylchlorid bei 120° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* **73**, 185). — Kp_{16}: 185°. $D_4^{11,4}$: 1,3970. $[\alpha]_D^{11,6}$: +15,25°; $[\alpha]_D^{99,5}$: +17,53°.

Rechtsdrehender α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Diacetyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MC

Crae, Patterson, *Soc.* **77**, 1098) oder durch Behandeln mit 3 Mol-Gew. Acetylchlorid im Druckrohr (Wislicenus, *A.* **129**, 187). — Monoklin sphenoidische (Soret, *J.* **1884**, 465; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 311) Prismen. F: 67° (Perkin, *A. Spl.* **5**, 285), 67—68° (Mc C., Pa.). Kp: 291—292° (Pictet, *B.* **14**, 2790); $Kp_{726,7}$: 288,5° (korr.) (Wi.); Kp_{100}: 229—230° (Pe., *Soc.* **51**, 369). $D_4^{98,5}$: 1,0810 (Mc C., Pa.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht in Äther und kochendem Alkohol (Wi.). Kryoskopisches Verhalten: Paternò, Manuelli, *R. A. L.* [5] **6** I, 401. $[\alpha]_D^{98,8}$: +4,37°; $[\alpha]_D^{100}$: +6,30° (Mc C., Pa.). Für die Lösung von 23,64 g in 100 ccm Alkohol (D: 0,826) ist $[\alpha]_D^{13}$: +1,02° (Pictet, *J.* **1882**, 857). Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c = 7,038 ist $[\alpha]_D^{25}$: +0,4° (Freundler, *A. ch.* [7] **3**, 454). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: Fr., *A. ch.* [7] **4**, 244. — Wird nur durch andauerndes Kochen mit Wasser etwas zersetzt (Wi.). Auch Kalilauge zersetzt nur langsam (Pe.). Liefert mit wäßr. Ammoniak Weinsäurediamid; Phenylhydrazin reagiert unter Bildung von symm. Acetylphenylhydrazin (Ruhemann, *B.* **20**, 3366). Setzt sich mit Alkohol in Gegenwart von Natriumhydroxyd als Katalysator teilweise unter Bildung von Äthylacetat um; Abhängigkeit dieser Reaktion von der Natriumhydroxyd-Menge: Kremann, *M.* **29**, 39. Reagiert im Gegensatz zum Diacetylweinsäureanhydrid nicht mit Pyridin (Wohl, Oesterlin, *B.* **34**, 1143).

Rechtsdrehender α.α'-Bis-[chloracetoxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Bis-[chloracetyl]-d-weinsäure-diäthylester $C_{12}H_{16}O_8Cl_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 27 g Weinsäurediäthylester und 120 g Chloracetylchlorid durch 5-stündiges Erhitzen auf 160°; man fraktioniert, löst das Destillat in Benzol und reinigt durch Ausschütteln mit Sodalösung (Frankland, Turnbull, *Soc.* **73**, 205). — Nadeln. F: 27°. Kp_{17}: 207—209°. D_4^{20}: 1,3266; D_4^{40}: 1,3019; D^{100}: 1,2340. $[\alpha]_D^{20}$: +7,61°; $[\alpha]_D^{100}$: +11,75°.

Rechtsdrehender α.α'-Bis-[dichloracetoxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Bis-[dichloracetyl]-d-weinsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_8Cl_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3-tägiges Erhitzen von 30 g Weinsäurediäthylester mit 180 g Dichloracetylchlorid auf 110° (Frankland, Patterson, *Soc.* **73**, 188). — Kp_{15}: 225°. D_4^{21}: 1,4080; D_4^{100}: 1,3171. $[\alpha]_D^{13}$: +16,30°; $[\alpha]_D^{100}$: +17,08°.

Rechtsdrehender α-Oxy-α'-propionyloxy-bernsteinsäure-diäthylester, Monopropionyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und etwas weniger als der berechneten Menge Propionylchlorid zunächst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade (Guye, Fayollat, *Bl.* [3] **13**, 205). — Für die Lösung in Äther bei p = 0,9 bis 1,8 ist $[\alpha]_D$: +2,29°.

Rechtsdrehender α.α'-Bis-[propionyloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Dipropionyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zähflüssig. Kp_{16}: 202°; D^{14}: 1,124; $[\alpha]_D^{16}$: +0,4°; für die alkoholische Lösung (c = 5,584) ist $[\alpha]_D^{17}$: +1,2° (Freundler, *A. ch.* [7] **3**, 457); Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: Fr., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Rechtsdrehender α-Oxy-α'-butyryloxy-bernsteinsäure-diäthylester, Monobutyryl-d-weinsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Sirup. Für die Lösung in Äther bei p = 1,84 ist $[\alpha]_D$: +1,84° (Guye, Fayollat, *Bl.* [3] **13**, 207).

Rechtsdrehender α.α'-Bis-[butyryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Dibutyryl-d-weinsäure-diäthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp_{24}: 212—215°. $D^{15,5}$: 1,105. $[\alpha]_D^{16}$: —0,8°. Für die alkoholische Lösung (0,94 g in 17 ccm) ist $[\alpha]_D^{19}$: +0,3° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 311; *A. ch.* [7] **3**, 459).

In ungelöstem Zustande linksdrehender α.α'-Bis-[isobutyryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Diisobutyryl-d-weinsäure-diäthylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. D^{17}: 1,095. $[\alpha]_D^{17,5}$: —1,5°. Für die alkoholische Lösung (1,04 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D^{19}$: +1,4° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 469).

Linksdrehender α.α'-Bis-[n-valeryl-oxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Di-n-valeryl-d-weinsäure-diäthylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp_{12}: 214—215°. D^{12}: 1,068. $[\alpha]_D^{15}$: —2,0°. Für die alkoholische Lösung (1 g in 18 ccm) ist $[\alpha]_D^{18}$: —0,7° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 313; *A. ch.* [7] **3**, 462).

In ungelöstem Zustande linksdrehender α.α'-Bis-[isovaleryloxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Diisovaleryl-d-weinsäure-diäthylester $C_{18}H_{30}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. $D^{17,5}$: 1,067. $[\alpha]_D^{16}$: —1,4°. Für die alkoholische Lösung (1,08 g in 20 ccm) ist $[\alpha]_D^{19}$: +0,5° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 369; *A. ch.* [7] **3**, 472).

Linksdrehender α.α'-Bis-[n-capronyl-oxy]-bernsteinsäure-diäthylester, Di-n-capronyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{20}H_{34}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot$

$CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. $D^{14,5}$: 1,049; $[\alpha]_D^{15}$: —3,1°; für die alkoholische Lösung (1 g in 22 ccm) ist $[\alpha]_D^{16}$: —1,1° (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 314; *A. ch.* [7] 3, 464); Drehung in Nitrobenzol: F., *A. ch.* [7] 4, 257.

[Succinyl-bis-d-weinsäure]-tetraäthylester $C_{20}H_{30}O_{14}$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol. Succinylchlorid und 2 Mol. Weinsäurediäthylester (PERKIN, *A. Spl.* 5, 280). — Nicht flüchtiges Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Monoallophanoyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_8N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und Cyansäure-Dampf (W. TRAUBE, *B.* 22, 1578). — Krystallinisch. F: 188°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther und Benzol. — Wird durch Salzsäure leicht zur freien Säure verseift. Liefert mit Ammoniak Biuret.

Thionyl-d-weinsäure-diäthylester $C_8H_{12}O_7S$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH$—$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (mit $O\cdot SO\cdot O$ an beiden CH) s. Syst. No. 2970.

Mononitrat des d-Weinsäure-diäthylesters, „Mononitroweinsäurediäthylester" $C_8H_{13}O_8N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben der entsprechenden Dinitroverbindung (s. u.) und wird aus den wäßrigen Mutterlaugen von dieser durch Ausschütteln mit Äther oder besser Chloroform gewonnen (FRANKLAND, HEATHCOTE, HARTLE, *Soc.* 83, 159, 164; vgl. HENRY, *B.* 3, 532; WALDEN, *B.* 35, 4366; 36, 778). — Weiße Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 46—47° (F., H., H.), 45—46° (HEN.; W.). Wurde einmal in prismatischen Platten vom Schmelzpunkt 27° erhalten, welche bald in eine weiße Masse vom Schmelzpunkt 48,5° zerfielen (F., H., H.). Dichte der flüssigen Verbindung: $D_{4\,vac}^{20}$: 1,3067 (W.). Löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, sehr leicht löslich in Chloroform (F., H., H.). $[\alpha]_D^{20}$: +27,10° (flüssig) (W.). $[\alpha]_D^{20}$: +35,55° (in Methylalkohol; p = 8,908), +34,44° (in Alkohol; p = 8,525), +31,31° (in Benzol; p = 8,4564) (F., H., H., *Soc.* 83, 167). $[\alpha]_D^{20}$: +29,87° (in Methylalkohol; c = 2,209) (W.). Der optische Drehungswert nimmt nach mehrjährigem Stehen ab (W.). — Wird von Alkalien oder Schwefelammonium in Salpetersäure, Weinsäure und Alkohol zerlegt (HEN.). Reduziert FEHLINGsche Lösung langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen (F., H., H.).

Dinitrat des d-Weinsäure-diäthylesters, „Dinitroweinsäurediäthylester" $C_8H_{12}O_{10}N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *Darst.* Man trägt 30 g Weinsäurediäthylester bei höchstens 4—5° in ein eiskaltes Gemisch von 150 g Schwefelsäure und 150 g rauchender Salpetersäure ein, gießt das Reaktionsprodukt in Eiswasser, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Eiswasser und krystallisiert aus trocknem Chloroform um (Ausbeute 60—70 %) (FRANKLAND, HEATHCOTE, HARTLE, *Soc.* 83, 157). — Farblose Prismen (aus Chloroform oder Äther). F: 27°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +27,18° in Methylalkohol (p = 8,872), +24,27° in Alkohol (p = 8,643), +23,76° in Benzol (p = 9,393) (F., H., H., *Soc.* 83, 166). — Nicht explosiv. Reduziert FEHLINGsche Lösung in wenigen Minuten in der Kälte, augenblicklich beim Erhitzen.

Monopropylester der d-Weinsäure, Monopropyl-d-tartrat $C_7H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. — Kaliumsalz $KC_7H_{11}O_6$. *B.* Durch Halbverseifung von Dipropyltartrat mittels propylalkoh. Kalilauge (PATTERSON, *Soc.* 85, 1148). Erweicht bei 161°, zersetzt sich unter Aufschäumen bei 192°. Molekulares Lösungsvolum in Wasser: P., *Soc.* 85, 1157. In wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{24,1}$: +27,25° (p = 4,98903). Drehung in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: P., *Soc.* 85, 1124, 1149.

Dipropylester der d-Weinsäure, Dipropyl-d-tartrat $C_{10}H_{18}O_6$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *Darst.* Man leitet in eine auf 70° erhitzte Mischung von 1 Mol.-Gew. Weinsäure und 4 Mol.-Gew. Propylalkohol HCl bis zur völligen Lösung der Weinsäure ein, sättigt in der Kälte mit HCl, destilliert den Propylalkohol unter vermindertem Druck ab, sättigt nach Zugabe von neuem Propylalkohol nochmals mit HCl und destilliert wiederholt unter vermindertem Druck (PATTERSON, *Soc.* 85, 767; vgl. FREUNDLER, *A. ch.* [7] 3, 441). — Flüssig. Kp: 303°; Kp_{23}: 181° (unkorr.) (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1177); Kp_{17}: 171—172° (PA., *Soc.* 85, 767). D^{17}: 1,1392 (A., PI., *B.* 13, 1177); D^{20}: 1,1344; D^{100}: 1,0590 (PICTET, *J.* 1882, 856); D_4^{20}: 1,1390; D_4^{40}: 1,1204; D_4^{60}: 1,1013 (WINTHER, *Ph. Ch.* 41, 174); $D^{77,96}$: 1,0819 (PA., *Soc.* 85, 767). Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (PI., *J.* 1882, 855). Molekulares Lösungsvolum in Wasser: PA., *Soc.* 85, 1155. $[\alpha]_D^{17}$: +12,39°; $[\alpha]_D^{38,5}$: +17,28° (PA., *Soc.* 85, 767); $[\alpha]_D^{15}$: +12,09° (A., PI., *B.* 13, 1177); $[\alpha]_D^{20}$: +12,442°; $[\alpha]_D^{100}$: +17,11° (PI., *J.* 1882, 856); $[\alpha]_D^{20}$: +12,00° (WI., *Ph. Ch.* 60, 582). Drehung des ungelösten Esters bei verschiedenen Temperaturen: WI., *Ph. Ch.* 41, 161. Drehung in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: PA., *Soc.* 85, 1130, 1152. Für die Lösung in Chloroform bei c = 5,4917 ist $[\alpha]_D^{22}$: +6,8° (FREUNDLER, *A. ch.*

[7] 3, 446). Drehung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: FR.; WI., *Ph. Ch.* **45**, 335. Rotationsdispersion des ungelösten Esters bei verschiedenen Temperaturen: WI., *Ph. Ch.* **41**, 175; Rotationsdispersion seiner Lösungen in Äthylenbromid, Isobutylalkohol und Benzol: WI., *Ph. Ch.* **45**, 335. — Geschwindigkeitskonstanten der stufenweisen Verseifung in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 105.

Dimethylo-d-weinsäure-dipropylester $C_{12}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. D_4^{20}: 1,0612; $[\alpha]_D^{20}$: +84,92° (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **79**, 959). Einfluß von Lösungsmitteln auf die optische Drehung: P., BARBOUR, *Soc.* **79**, 974.

Diacetyl-d-weinsäure-dipropylester $C_{14}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 31°; Kp: 313° (PICTET, *B.* **14**, 2790); Kp_{13}: 195° bis 197° (FREUNDLER, *A. ch.* [7] **3**, 455). Drehungsvermögen der unterkühlten Verbindung: $[\alpha]_D$: +13,1° (F., *A. ch.* [7] **4**, 244). Für die Lösung von 7,855 g in 100 ccm Alkohol (D: 0,826) ist $[\alpha]_D^{14}$: +7,04° (PI., *J.* **1882**, 857). Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c = 4,9372 ist $[\alpha]_D^{22}$: +9,6° (F., *A. ch.* [7] **3**, 455). Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 244.

Bis-[chloracetyl]-d-weinsäure-dipropylester $C_{14}H_{20}O_8Cl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{15}: 204—205°; D^{17}: 1,245; $[\alpha]_D$: +11,6° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **13**, 1057); für die Lösung von 3,6 g in 60 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$: +9,9° und für die Lösung von 2,59 g in 40 ccm Äthylenbromid: +17,2° (F., *Bl.* [3] **13**, 1062).

Dipropionyl-d-weinsäure-dipropylester $C_{16}H_{26}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{15}: 207°; D^{15}: 1,098; $[\alpha]_D^{16}$: +5,6°; für die alkoholische Lösung (c = 5,6706) ist $[\alpha]_D^{15,5}$: +6,3° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 311; *A. ch.* [7] **3**, 457); Drehung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 252, 257.

Dibutyryl-d-weinsäure-dipropylester $C_{18}H_{30}O_8 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)—]_2$. Flüssig. Kp_{17}: 208—211°; $D^{15,5}$: 1,067; $[\alpha]_D^{13}$: +5,2°; für die alkoholische Lösung (c = 5,3887) ist $[\alpha]_D^{19}$: +6,2° (FR., *A. ch.* [7] **3**, 460); Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Diisobutyryl-d-weinsäure-dipropylester $C_{18}H_{30}O_8 = \{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2]—\}_2$. Flüssig. D^{16}: 1,066. $[\alpha]_D^{18}$: +2,2°. Für die alkoholische Lösung (c = 5,7039) ist $[\alpha]_D^{17}$: +4,7° (F., *A. ch.* [7] **3**, 470).

Di-n-valeryl-d-weinsäure-dipropylester $C_{20}H_{34}O_8 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)—]_2$. Flüssig. Kp_{13}: 223°; $D^{16,5}$: 1,050; $[\alpha]_D^{17}$: +3,3°; für die alkoholische Lösung (c = 5,5712) ist $[\alpha]_D^{16}$: +3,6° (F., *Bl.* [3] **11**, 313; *A. ch.* [7] **3**, 462); Drehungsvermögen in Chloroform, Benzol und Äthylenbromid: F., *A. ch.* [7] **4**, 257, 268.

Diisovaleryl-d-weinsäure-dipropylester $C_{20}H_{34}O_8 = \{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]—\}_2$. Flüssig. $D^{18,5}$: 1,049. $[\alpha]_D^{16}$: +0,7°. Für die alkoholische Lösung (c = 5,740) ist $[\alpha]_D^{20}$: +1,7° (F., *Bl.* [3] **11**, 369; *A. ch.* [7] **3**, 472).

Di-n-capronyl-d-weinsäure-dipropylester $C_{22}H_{38}O_8 = \{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3)—\}_2$. Flüssig. Kp_{40}: 242—243°; D^{15}: 1,027; $[\alpha]_D^{16}$: +2,2°; für die alkoholische Lösung (c = 5,5082) ist $[\alpha]_D^{17}$: +3,6° (F., *Bl.* [3] 11, 314; *A. ch.* [7] 3, 464); Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] 4, 245.

Diönanthoyl-d-weinsäure-dipropylester $C_{24}H_{42}O_8 = \{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3)—\}_2$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. D^{20}: 1,013. $[\alpha]_D^{18}$: +2,3°. Für die Lösung von 2,53 g in 38 ccm 92%igem Alkohol ist $[\alpha]_D^{20}$: +5,0°; für die Lösung von 3,8285 g in 75 ccm Benzol ist $[\alpha]_D^{18}$: —2,5° (F., *Bl.* [3] **13**, 829).

Thionyl-d-weinsäure-dipropylester $C_{10}H_{16}O_7S$ =

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH$——$CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
O—SO—O
s. Syst. No. 2970.

Mononitrat des d-Weinsäure-dipropylesters, „Mononitroweinsäuredipropylester" $C_{10}H_{17}O_8N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man löst 30 g Weinsäuredipropylester bei 0° in 100 ccm rauchender Salpetersäure und versetzt mit 50 ccm eiskalter konz. Schwefelsäure (WALDEN, *B.* **35**, 4367; **36**, 778). — Flüssig. $D_{4\,vac}^{20}$: 1,2088. n_D^{13}: 1,4330. $[\alpha]_D^{20}$: +30,86°; der Drehwert nimmt bei mehrjährigem Stehen ab.

Diisopropylester der d-Weinsäure, Diisopropyl-d-tartrat $C_{10}H_{18}O_6 = [(CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH(OH)—]_2$. Flüssig. Kp: 275°. D^{20}: 1,1300; D^{100}: 1,0537. $[\alpha]_D^{20}$: +14,886; $[\alpha]_D^{100}$: +18,821° (PICTET, *J.* **1882**, 856).

Diacetyl-d-weinsäure-diisopropylester $C_{14}H_{22}O_8 = [(CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)—]_2$. Prismen. F: 33°. Für die Lösung von 1,12 g in 20 ccm absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D^{20}$: +5,9° (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 367).

Dibutylester der d-Weinsäure, Dibutyl-d-tartrat $C_{12}H_{22}O_6$ = $\{CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)-\}_2$. Prismen. F: 22—22,5°. Kp_{18}: 200—203°. Dichte der überschmolzenen Verbindung: D^{15}: 1,098. $[\alpha]_D^{19}$: +10,3° (im flüssigen Zustande). Für die alkoholische Lösung (c = 5,5222) ist $[\alpha]_D^{15}$: +11,3° (F., *A. ch.* [7] **3**, 447).

Diacetyl-d-weinsäure-dibutylester $C_{16}H_{26}O_8$ = $\{CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-\}_2$. Flüssig. Kp_{20}: 214°; $D^{15,5}$: 1,096; $[\alpha]_D^{16}$: +8,0°; für die alkoholische Lösung (c = 6,9425) ist $[\alpha]_D^{17}$: +8,8° (F., *Bl.* [3] **11**, 310; *A. ch.* [7] **3**, 456); Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Dipropionyl-d-weinsäure-dibutylester $C_{18}H_{30}O_8$ = $\{CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)-\}_2$. Flüssig. Kp_{12}: 212°. $D^{15,5}$: 1,068. $[\alpha]_D^{17}$: +6,9°. Für die alkoholische Lösung (c = 5,5012) ist $[\alpha]_D^{16,5}$: +8,0° (F., *Bl.* [3] **11**, 311; *A. ch.* [7] **3**, 458).

Dibutyryl-d-weinsäure-dibutylester $C_{20}H_{34}O_8$ = $\{CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)-\}_2$. Flüssig. Kp_{15}: 225°. D^{16}: 1,048. $[\alpha]_D^{14}$: +6,0°. Für die alkoholische Lösung (0,95 g in 17 ccm) ist $[\alpha]_D$: +7,2° (F., *Bl.* [3] **11**, 312).

Di-n-valeryl-d-weinsäure-dibutylester $C_{22}H_{38}O_8$ = $\{CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3)-\}_2$. Flüssig. Kp: 340—350°; Kp_{26}: 243°; Kp_{13}: 229—230°. D^{13}: 1,031. $[\alpha]_D^{15}$: +4,8°. Für die alkoholische Lösung (c = 5,3019) ist $[\alpha]_D^{14}$: +6,0° (F., *Bl.* [3] **11**, 313; *A. ch.* [7] **3**, 463).

Mono-[dl-sek.-butyl]-ester der d-Weinsäure, Mono-[dl-sek.-butyl]-d-tartrat $C_8H_{14}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 48-stündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Butanol-(2) und 1 Mol.-Gew. Weinsäure am Rückflußkühler auf eine den Siedepunkt nicht erreichende Temperatur (Riché, *C.* **1909** I, 735). — Nadeln. Wird durch Wasser und Hitze, im letzteren Falle unter Entwicklung eines lauchartigen Geruches, zersetzt.

Diisobutylester der d-Weinsäure, Diisobutyl-d-tartrat $C_{12}H_{22}O_6$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)-]_2$. F: 68°; Kp: 323—325°; Kp_{23}: 197° (Pictet, *B.* **14**, 2790). D^{100}: 1,0145; $[\alpha]_D^{100}$: +19,874° (P., *J.* **1882**, 856). Für die Lösung in Alkohol ist bei p = 1,025 $[\alpha]_D$: +11,8° (Guye, Fayollat, *Bl.* [3] **13**, 207). Ändert sein Drehungsvermögen bei 72-stündigem Erhitzen auf 200° fast gar nicht (Holleman, *R.* **17**, 68).

Monoacetyl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{14}H_{24}O_7$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nicht rein dargestellt. D: 1,148; $[\alpha]_D$: +7,8° (Guye, Fayollat, *Bl.* [3] **13**, 208).

Diacetyl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{16}H_{26}O_8$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. Flüssig. Kp: 322—326° (Pictet, *B.* **14**, 2790). Kp_{12}: 196—197° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 367; *A. ch.* [7] **3**, 466). $D^{16,5}$: 1,096 (F.). $[\alpha]_D^{16,5}$: +17,0° (F.). Für die Lösung von 0,9292 g in 17 ccm absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D$: +11,8° (F.). Für die Lösung von 13,56 g in 100 ccm Alkohol (D: 0,826) ist $[\alpha]_D^{14}$: +10,51° (P., *J.* **1882**, 857).

Bis-[chloracetyl]-d-weinsäure-diisobutylester $C_{16}H_{24}O_8Cl_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)-]_2$. Dickflüssig. Kp_{13}: 210—215°; D^{20}: 1,195; $[\alpha]_D$: +13,9° (Freundler, *Bl.* [3] **13**, 1057); für die Lösung von 1,05 g in 20 ccm Chloroform ist $[\alpha]_D$: +11,2° und für die Lösung von 1,03 g in 20 ccm Schwefelkohlenstoff: +30,7° (F., *Bl.* [3] **13**, 1061).

Dipropionyl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{18}H_{30}O_8$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)-]_2$. Flüssig. Kp_{15}: 207—208°; $D^{16,5}$: 1,073; $[\alpha]_D^{19}$: +11,4°; für die Lösung in absolutem Alkohol bei c = 5,134 ist $[\alpha]_D^{17}$: +10,2° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 367; *A. ch.* [7] **3**, 467); Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: F., *A. ch.* [7] **4**, 245.

Monobutyryl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{16}H_{28}O_7$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nicht rein dargestellt. D: 1,097; $[\alpha]_D$: +9,7° (Guye, Fayollat, *Bl.* [3] **13**, 208).

Dibutyryl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{20}H_{34}O_8$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)-]_2$. Flüssig. Kp_{20}: 221—223°. D^{16}: 1,050. $[\alpha]_D^{19}$: +8,5°. Für die Lösung in absolutem Alkohol bei c = 5,4372 ist $[\alpha]_D^{14}$: +8,1° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 467).

Diisobutyryl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{20}H_{34}O_8$ = $\{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]-\}_2$. Flüssig. $D^{16,5}$: 1,048. $[\alpha]_D^{14}$: +8,4°. Für die alkoholische Lösung (c = 5,420) ist $[\alpha]_D^{18}$: +10,1° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 369; *A. ch.* [7] **3**, 470).

Di-n-valeryl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{22}H_{38}O_8$ = $\{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3)-\}_2$. Flüssig. $D^{18,5}$: 1,032; $[\alpha]_D$: +7,4°; für die alkoholische Lösung (c = 5,0794) ist $[\alpha]_D^{18}$: +7,7° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 468). Nicht unzersetzt destillierbar.

Diisovaleryl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{22}H_{38}O_8$ = $\{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]-\}_2$. Flüssig. D^{18}: 1,028. $[\alpha]_D^{16}$: +5,7°. Für die alkoholische Lösung (c = 5,570) ist $[\alpha]_D^{19}$: +6,0° (Freundler, *Bl.* [3] **11**, 370; *A. ch.* [7] **3**, 473).

Di-n-capronyl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{24}H_{42}O_8 = \{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3)-\}_2$. Flüssig. D^{18}: 1,013. $[\alpha]_D^{18}$: $+6,0^0$. Für die alkoholische Lösung (c = 5,4633) ist $[\alpha]_D^{14,5}$: $+5,5^0$ (FREUNDLER, *Bl.* [3] **11**, 368; *A. ch.* [7] **3**, 468).

Mononitrat des d-Weinsäure-diisobutylesters, „Mononitroweinsäurediisobutylester" $C_{12}H_{21}O_8N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 30 g Weinsäurediisobutylester, 100 ccm rauchender Salpetersäure und 25 ccm konz. Schwefelsäure bei 0^0 (WALDEN, *B.* **35**, 4367; **36**, 778). — Flüssig. Im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig. D^{20}_{vac}: 1,1490. $[\alpha]_D$: $+32,89^0$. Die optische Aktivität nimmt bei mehrjährigem Stehen ab.

Ester aus linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385) **und d-Weinsäure, Di-[d-amyl]-d-tartrat** $C_{14}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 208^0 (korr.); D_4^{20}: 1,0636; $[\alpha]_D^{20}$: $+17,73^0$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 723; vgl. 247, 706). Kp_{10-25}: $230-240^0$; D: 1,0575; $[\alpha]_D$: $+18,61^0$ (GUYE, GOUDET, *C. r.* **122**, 933). Molekularrotation (durch Rechnung gefunden): $+50,66^0$ (ROSANOW, *Am. Soc.* **28**, 531; *Ph. Ch.* **56**, 573).

Ester aus inaktivem Methyläthylcarbincarbinol und d-Weinsäure, Di-[dl-amyl]-d-tartrat $C_{14}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 208^0 (korr.); D_4^{20}: 1,0637; $[\alpha]_D^{20}$: $+14,10^0$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 723; vgl. 247, 706). Kp_{10-25}: $215-220^0$; D: 1,0696; $[\alpha]_D$: $+14,67^0$ (GUYE, GOUDET, *C. r.* **122**, 933).

Ester aus rechtsdrehender Methyläthylessigsäure (vgl. Bd. II, S. 304), **d-Weinsäure und linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol** (vgl. Bd I, S. 385), **Di-[d-valeryl]-d-weinsäure-di-[d-amyl]-ester** $C_{24}H_{42}O_8 = \{C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]-\}_2$. Kp_{10-30}: $238-245^0$; D: 1,0089; $[\alpha]_D$: $+11,32^0$ (GUYE, GOUDET, *C. r.* **122**, 934; GUYE, GAUTIER, *Ph. Ch.* **58**, 665; vgl. ROSANOW, *Ph. Ch.* **57**, 739; *Am. Soc.* **29**, 536).

Ester aus inaktiver Methyläthylessigsäure, d-Weinsäure und inaktivem Methyläthylcarbincarbinol, Di-[dl-valeryl]-d-weinsäure-di-[dl-amyl]-ester $C_{24}H_{42}O_8 = \{C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]-\}_2$. Kp_{10-30}: $240-260^0$; D: 1,0172; $[\alpha]$: $+6,42^0$ (GUYE, GOUDET, *C. r.* **122**, 934; GUYE, GAUTIER, *Ph. Ch.* **58**, 665; vgl. ROSANOW, *Ph. Ch.* **57**, 739; *Am. Soc.* **29**, 536).

Monoisoamylester der d-Weinsäure, Monoisoamyl-d-tartrat $C_9H_{16}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* 150 Tle. Weinsäure und 88 Tle. Isoamylalkohol werden einige Tage bei 130^0 digeriert (BREUNLIN, *A.* **91**, 314; vgl. BALARD, *A.* **52**, 314). — Warzen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Wasser. — $KC_9H_{15}O_6 + H_2O$. — $AgC_9H_{15}O_6$. — $Ca(C_9H_{15}O_6)_2$ (bei 100^0). — $Ba(C_9H_{15}O_6)_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb(C_9H_{15}O_6)_2$.

Äthyl-sek.-n-octyl-ester der d-Weinsäure, Äthyl-[sek.-n-octyl]-d-tartrat $C_{14}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Weinsäurediäthylester in sek.-n-Octylalkohol (α_D: $-17'$; l = 4; vgl. Bd. I, S. 419) mit HCl (MC CRAE, *Soc.* **79**, 1105). — Farbloses Öl von ranzigem Geruch. Kp_{15}: $200-202^0$. D_4^{15}: 1,0664, $[\alpha]_D^{16}$: $+7,63^0$.

Diacetyl-d-weinsäure-äthyl-sek.-n-octyl-ester $C_{18}H_{30}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus 30 g Äthyl-[sek.-n-octyl]-d-tartrat und 50 g Acetylchlorid durch Erhitzen (MC CRAE, *Soc.* **79**, 1108). — Öl von schwach ranzigem Geruch. Zersetzt sich beim Erhitzen über 100^0. $D_4^{19,1}$: 1,0554. $[\alpha]_D^{19,5}$: $+4,20^0$.

Di-[sek.-n-octyl]-ester der d-Weinsäure, Di-[sek.-n-octyl]-d-tartrat $C_{20}H_{38}O_6 = \{CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(OH)-\}_2$. *B.* Aus Äthyl-[sek.-n-octyl]-d-tartrat und sek.-n-Octylalkohol durch HCl (MC CRAE, *Soc.* **81**, 1221). — Zähes hellgelbes Öl von ranzigem Geruch. Kp_{20}: 225^0. D_4^{18}: 1,0195. $[\alpha]_D^{18}$: $+7,06^0$.

Glycerinester der d-Weinsäure. Über Glycerinderivate der Weinsäure vgl. DESPLATS, *J.* **1859**, 500.

Diformal-d-weinsäure $C_6H_6O_6 = \begin{matrix} OC & - & CH\cdot CH & - & CO \\ O\cdot CH_2\cdot O & & & & O\cdot CH_2\cdot O \end{matrix}$ s. Syst. No. 3012.

Diäthyliden-d-weinsäure $C_8H_{10}O_6 = \begin{matrix} OC & - & CH\cdot CH & - & CO \\ O\cdot CH(CH_3)\cdot O & & & & O\cdot CH(CH_3)\cdot O \end{matrix}$ s. Syst. No. 3012.

Tetratartrat eines Anhydrids der d-Glykose $C_{22}H_{26}O_{25} = C_6H_6O[O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H]_4$. *V.* In den reifen Trauben (?) (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 80). — *Darst.* Durch 1—2-tägiges Erhitzen gleicher Teile d-Glykose und Weinsäure auf 120° (B., *A. ch.* [3] 54, 75, 78). — $Ca_2C_{22}H_{22}O_{25} + 2H_2O$ (bei 100°). Reduziert FEHLINGsche Lösung. Wird durch verdünnte Schwefelsäure bei 100° in Glykose und Weinsäure gespalten. Wird von Bierhefe nicht vergoren. — $Mg_2C_{22}H_{22}O_{25} + 2MgO + 5H_2O$ (bei 110°). — $PbC_{22}H_{24}O_{25}$ (bei 110°).

Monoamid der d-Weinsäure, d-Tartramidsäure $C_4H_7O_5N = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verdunsten eines Gemenges von Weinsäurediäthylester und wäßr. Ammoniak erhält man weiche Effloreszenzen von weinsaurem Ammonium und harte Krusten von tartramidsaurem Ammonium, die man mechanisch trennt; die freie Säure wird durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S erhalten (GROTE, *A.* 130, 203). — Sirup (GROTE, *A.* 130, 205; vgl. indessen PASTEUR, *A. ch.* [3] 38, 454). — $Ca(C_4H_6O_5N)_2 + 6H_2O$. Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (G.). — $Ba(C_4H_6O_5N)_2 + 8H_2O$ (G.). — $Pb_3(C_4H_4O_5N)_2$ (G.).

Diamid der d-Weinsäure, d-Tartramid $C_4H_8O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man leitet Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Weinsäureester bis zur Sättigung ein (DEMONDESIR, *A.* 80, 303; GROTE, *A.* 130, 202; FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* 83, 1354). — Rhombisch bisphenoidische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 308) Krystalle, enantiomorph mit Linksweinsäurediamid (PASTEUR, *A. ch.* [3] 38, 452). Schmilzt bei 195° unter Zersetzung (F., S.). Unlöslich in Äther, Benzol, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol (F., S.). 100 g Methylalkohol lösen bei 12° 0,1987 g; 100 g Alkohol lösen bei 12° 0,0355 g; 100 g Isobutylalkohol lösen bei 12° 0,0152 g (F., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +106,5° (in Wasser; p = 1,305), +144° (in Methylalkohol; p = 0,1797) (F., S.). — Verbindet sich nicht mit Säuren (G.). Verbindet sich mit dem Diamid der gewöhnlichen linksdrehenden Äpfelsäure zu einer gut krystallisierten Verbindung, die sich in 5,5 Tln. Wasser von 20° löst (PASTEUR, *A. ch.* [3] 38, 465). — **Quecksilbersalz.** Krystallinische Krusten, unlöslich in Wasser (G.).

N.N'-Bis-[oxymethyl]-d-weinsäure-diamid, N.N'-Bis-[oxymethyl]-d-tartramid $C_6H_{12}O_6N_2 = HO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Formaldehyd und Tartramid in Wasser in Gegenwart von Bariumhydroxyd (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* 361, 142). — Krystalle (aus Wasser). F: 166°.

Rechtsdrehendes α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-diamid, Dimethylo-d-weinsäure-diamid $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dimethylo-d-weinsäure-dimethylester durch Ammoniak in methylalkoholischer Lösung (PURDIE, IRVINE, *Soc.* 79, 960). — Nadeln. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser. Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum. $[\alpha]_D^{20}$: +94,44° (in wäßr. Lösung; c = 0,72).

Dihydrazid der d-Weinsäure, d-Weinsäure-dihydrazid $C_4H_{10}O_4N_4 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei ½-stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Weinsäure mit Hydrazin (ROTHENBURG, *B.* 26, 2058). Aus Weinsäuredimethylester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* 83, 1363). — Nadeln. F: 182,5—183° (R.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (R.); öslich in Pyridin (F., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +97,1° (in Wasser; p = 2,074) (F., S.).

b) ***Linksdrehende Weinsäure, Linksweinsäure, l-Weinsäure*** $C_4H_6O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Konfiguration entsprechend Formel II auf S. 481). — *B.* Aus Traubensäure kann l-Weinsäure auf verschiedenen Wegen erhalten werden: 1. Durch Krystallisation von Natriumammoniumracemat $Na_2(NH_4)_2C_8H_8O_{12} + 2H_2O$ aus wäßr. Lösung unterhalb 27° (SCACCHI, *Rendiconti dell'accademia delle scienze fisiche e mathem. [Napoli]* 4 [1865], 250; WYROUBOW, *A. ch.* [6] 9, 222; vgl. ferner: BICHAT, *C. r.* 102, 428, 766; VAN'T HOFF, VAN DEVENTER, *B.* 19, 2148); hierbei scheidet sich ein mechanisch trennbares Gemisch gleicher Teile (vgl. jedoch KIPPING, POPE, *Soc.* 95, 103) der enantiostereomeren Natriumammoniumtartrate aus (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 58). Durch Impfen der übersättigten Lösung des Racemats mit einer der Komponenten (GERNEZ, *C. r.* 63, 843; *A.* 143, 376) oder gewissen mit diesen isomorphen oder isodimorphen Stoffen, z. B. Asparagin, Alkalimalat (OSTROMYSSLENSKI, *B.* 41, 3035; vgl. auch KIPPING, POPE), krystallisiert dagegen nur eines der beiden aktiven Salze. Über analoge Spaltung anderer Racemate vgl.: VAN'T H., GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 17, 505; VAN'T H., MÜLLER, *B.* 31, 2206; *B.* 32, 857. — 2. Durch biochemische Spaltung mittels Penicillium glaucum (PA., *C. r.* 51, 298; MC KENZIE,

Harden, *Soc.* **83**, 426; vgl. Condelli, *G.* **34** II, 86; *C.* **1904** II, 824; Herzog, Meyer, *H.* **57**, 35; **59**, 59), Aspergillus niger und griseus (Mc K., Ha.), die sämtlich d-Weinsäure bezw. ihr Ammoniumsalz rascher angreifen als l-Weinsäure. — 3. Durch Kombination mit optisch aktiven Alkaloiden, z. B. Chinicin, Cinchonicin (Pasteur, *C. r.* **37**, 166). Zum Spaltungsmechanismus vgl. Ladenburg, *A.* **364**, 232.

l-Weinsäure entsteht ferner durch Oxydation von Fumarsäure-mono-l-bornylester mit Kaliumpermanganat und nachfolgende Verseifung des Oxydationsproduktes, neben Traubensäure (Mc Kenzie, Wren, *Soc.* **91**, 1223). Bei der Einw. von 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf l-Erythrit (Bd. I, S. 528) auf dem Wasserbade (Maquenne, Bertrand, *C. r.* **132**, 1420). Aus l-Threonsäure-lacton (Syst. No. 2527) durch längeres Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,23) auf 50—60° (Anderson, *Am.* **42**, 425). Aus dem Reaktionsprodukt, das man aus der sog. „Oxybrenztraubensäure" (Syst. No. 318) und Kaliumcyanid erhält, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neben Mesoweinsäure (Neuberg, Silbermann, *H.* **44**, 143; vgl. Neu., *Bio. Z.* **5**, 451 Anm. 2). Bei der Einw. von Salpetersäure auf das aus Milchzucker und Calciumhydroxyd entstehende Reaktionsprodukt (Kiliani, *B.* **41**, 2650).

Darst. Man trägt in eine siedende wäßr. Traubensäurelösung halb so viel Cinchonin ein als zur Bildung des sauren Salzes erforderlich ist; beim Erkalten krystallisiert reines l-weinsaures Cinchonin (Marckwald, *B.* **29**, 42; vgl. Bremer, *B.* **13**, 352). Darstellung von linksweinsaurem Natriumammonium aus dem traubensauren Salze: Jungfleisch, *J.* **1883**, 1084.

Die Krystalle der l-Weinsäure sind enantiomorph und entgegengesetzt pyroelektrisch denen der d-Weinsäure (Pasteur, *A. ch.* [3] **28**, 71). Sie hat denselben Schmelzpunkt (Bischoff, Walden, *B.* **22**, 1814), dasselbe spezifische Gewicht und dieselbe Löslichkeit wie d-Weinsäure (Pasteur, *A. ch.* [3] **28**, 71). Dichte und Viscosität der wäßr. Lösung sind gleich denen einer entsprechenden d-Weinsäurelösung (Dunstan, Thole, *Soc.* **93**, 1817). — l-Weinsäure dreht in wäßr. Lösung die Polarisationsebene des Lichtes ebenso stark nach links wie eine gleich starke Lösung der d-Weinsäure nach rechts (Pasteur). Einw. alkalischer Uranyllösung auf das Drehungsvermögen: Grossmann, *C.* **1905** II, 1624. Das Absorptionsspektrum der l-Weinsäure ist identisch mit dem der d-Weinsäure (Stewart, *Soc.* **91**, 1540; Magini, *C.* **1904** II, 935). — Das elektrische Leitvermögen (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 372; Bischoff, Walden, *B.* **22**, 1820; *Ph. Ch.* **8**, 466) und die Affinität der beiden aktiven Weinsäuren gegenüber einer und derselben optisch aktiven Base sind gleich (Marckwald, Chwolles, *B.* **31**, 783). — Mischt man konz. Lösungen gleicher Gewichtsmengen d- und l-Weinsäure, so scheidet sich unter Wärmeentwicklung Traubensäure ab (Pasteur, *A. ch.* [3] **28**, 79). l-Weinsäure gibt (entgegen dem Verhalten der d-Weinsäure) mit Asparagin keine krystallisierte Verbindung (Pa., *J.* **1853**, 419). — l-Weinsäure unterliegt im Organismus des Hundes in stärkerem Betrage der Verbrennung als d-Weinsäure (Brion, *H.* **25**, 283). Die physiologische Wirkung der l-Weinsäure ist stärker als die ihres Antipoden (Karczag, *Z. B.* **53**, 218).

Die l-weinsauren Salze haben die gleiche Zusammensetzung (Wassergehalt) wie die Salze der d-Weinsäure, verhalten sich ebenso und zeigen nur entgegengesetzte Hemiedrie, Pyroelektrizität und Rotation (Pasteur, *A. ch.* [3] **28**, 82). — $NH_4C_4H_5O_6$. Ist triboluminescent (Gernez, *A. ch.* [8] **15**, 552). Verbindet sich (im Gegensatz zum entsprechenden Salz der d-Weinsäure) nicht mit dem sauren Ammoniumsalz der gewöhnlichen (linksdrehenden) Äpfelsäure (Pa., *A. ch.* [3] **38**, 465). — $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (Pa., *A. ch.* [3] **28**, 82). Ist triboluminescent (G., *C. r.* **140**, 1339). — $NaC_4H_5O_6 + H_2O$. Ist triboluminescent (G., *A. ch.* [8] **15**, 552). — $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Ist triboluminescent (G., *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 552). — $Na(NH_4)C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Wird aus übersättigter wäßriger Lösung im Gegensatz zum entsprechenden d-Tartrat durch Berührung mit einem Krystall des d-Tartrates nicht zur Krystallisation gebracht (G., *C. r.* **63**, 843; *A.* **143**, 376). Ist triboluminescent (G., *C. r.* **140**, 1339). — $KC_4H_5O_6$. Ist triboluminescent (G., *A. ch.* [8] **15**, 552). — $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Pa., *A. ch.* [3] **28**, 91). Ist triboluminescent (G., *A. ch.* [8] **15**, 542). — $RbC_4H_5O_6$. Ist triboluminescent (G., *A. ch.* [8] **15**, 552). — $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Pa., *A. ch.* [3] **28**, 88). — $TlC_4H_5O_6$. Ist triboluminescent (G., *A. ch.* [8] **15**, 552). — $Tl_2C_4H_4O_6$. Ist triboluminescent (G., *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 552). — $NH_4[(SbO)C_4H_4O_6] + 2H_2O$ (Pa., *A. ch.* [3] **28**, 87). — $K[(SbO)C_4H_4O_6] + \frac{1}{2}H_2O$ (Pa., *A. ch.* [3] **28**, 85).

Monoformal-l-Weinsäure $C_5H_6O_6 = \begin{array}{c} HO_2C\cdot CH\text{——}CH\cdot CO_2H \\ O\cdot CH_2\cdot O \end{array}$ s. Syst. No. 2867.

Diformal-l-Weinsäure $C_6H_6O_6 = \begin{array}{c} OC\text{——}CH\cdot CH\text{——}CO \\ O\cdot CH_2\cdot O \quad O\cdot CH_2\cdot O \end{array}$ s. Syst. No. 3012.

Dimethylester der l-Weinsäure, Dimethyl-l-tartrat $C_6H_{10}O_6 = [CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)-]_2$. Gleicht dem Rechtsweinsäuredimethylester. F: 48°; $Kp_{11,5}$: 158° (Anschütz,

B. **18**, 1399). Schmelzkurve von Mischungen mit Dimethyl-d-tartrat: ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 467.

Rechtsdrehender $a.a'$**-Diacetoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Diacetyl-l-weinsäure-dimethylester** $C_{10}H_{14}O_8 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)-]_2$. Gleicht dem isomeren Ester der Rechtsweinsäure. Monoklin sphenoidische (HINTZE, *A.* **247**, 113; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 310) Tafeln. F: 103° (ANSCHÜTZ, *A.* **247**, 113). Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend (ANSCH.). Schmelzkurve von Gemischen mit der d-Verbindung: ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 467.

Ester aus linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385) **und l-Weinsäure, Di-[d-amyl]-l-tartrat** $C_{14}H_{26}O_6 = [C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(OH)-]_2$. Molekularrotation (durch Rechnung gefunden): $-31,12^0$ (ROSANOW, *Am. Soc.* **28**, 231; *Ph. Ch.* **56**, 573).

Diamid der l-Weinsäure, l-Tartramid $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. Rhombisch bisphenoidische (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 452; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 308) Krystalle, enantiomorph mit Rechtsweinsäurediamid. Verbindet sich mit dem Amid der gewöhnlichen (linksdrehenden) Äpfelsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisierenden Verbindung, die sich in weniger als 3 Tln. kaltem Wasser löst (P., *A. ch.* [3] **38**, 466).

c) ***Inaktive spaltbare Weinsäure, dl-Weinsäure, Traubensäure*** (Paraweinsäure, Acidum racemicum) $C_4H_6O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Konfiguration entsprechend Formel I + II auf S. 481). — *Geschichtliches.* Traubensäure wurde 1822 von KESTNER als Nebenprodukt bei der fabrikmäßigen Darstellung der d-Weinsäure entdeckt. 1830 erkannte BERZELIUS, daß ihre Zusammensetzung mit derjenigen der d-Weinsäure übereinstimmt (*Ann. d. Physik* **19**, 319) und führte für derartige Fälle die Bezeichnung „Isomerie" ein. Traubensäure war ferner das erste Beispiel einer inaktiven Verbindung zweier optischen Antipoden und ist somit der Prototyp der „Racemkörper".

V. Zur Frage des Vorkommens im Traubensaft vgl.: KESTNER, *C. r.* **29**, 526; **36**, 17; PELOUZE, *C. r.* **29**, 557; BIOT, *C. r.* **36**, 18; PASTEUR, *C. r.* **36**, 19; *J.* **1853**, 422; JUNGFLEISCH, *C. r.* **85**, 808.

B. Durch Vermischen äquivalenter Mengen von d- und l-Weinsäure in wäßr. Lösung (PASTEUR, *A. ch.* [3] **28**, 79). Durch Erhitzen von d- oder l-weinsaurem Cinchonin auf 170° (PA., *C. r.* **37**, 163; *J.* **1853**, 422). Bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* **1856**, 463; vgl. HOLLEMAN, *R.* **17**, 77) oder mit Wasser (DESSAIGNES, *Bl.* **1863**, 356), neben Mesoweinsäure. Auf diese Weise werden nur einige Prozente Weinsäure in die inaktiven Isomeren verwandelt; erhitzt man aber 30 g Weinsäure mit 3—4 ccm Wasser 30 Stunden auf 175°, so erfolgt sehr reichliche Bildung von Traubensäure und Mesoweinsäure (JUNGFLEISCH, *C. r.* **75**, 439; *Bl.* [2] **18**, 203; vgl. WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 487, 721). Durch die Gegenwart von Aluminiumsalz wird die Umwandlung von Weinsäure katalytisch begünstigt (JU., *C. r.* **85**, 806; vgl. indessen WI., *Ph. Ch.* **56**, 474). Die Inaktivierung von Weinsäure zu Traubensäure und Mesoweinsäure erfolgt auch beim Kochen von Weinsäure mit Alkalilaugen (MEISSNER, *B.* **30**, 1574; HOLLEMAN, *R.* **17**, 81; BOESEKEN, *R.* **17**, 224; vgl. WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 486, 719). Umwandlung von weinsaurem Calcium in traubensaures Calcium: LIDOW, Ж. **13**, 510; *B.* **14**, 2689. Aus Mesoweinsäure entsteht Traubensäure durch Erhitzen mit wenig Wasser auf 175° (JU., *C. r.* **75**, 1770) oder durch Erhitzen für sich auf 200°, bis 1/3 in Form von flüchtigen Produkten übergegangen ist (DESS., *Bl.* [2] **3**, 34; *A.* **136**, 212). — Traubensäure und Mesoweinsäure entstehen nebeneinander aus Äthylenoxyd-$a.\beta$-dicarbonsäure $HO_2C \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (Syst. No. 2593) durch Einw. von siedendem Wasser (LOSSEN, *A.* **348**, 304), sowie aus Dioxyweinsäure durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung (KEKULÉ, *A.* **221**, 238). Beim Kochen der dibrombernsteinsauren Salze mit Wasser entstehen Traubensäure und Mesoweinsäure ungefähr im Verhältnis 1 : 3 (LOSSEN, *A.* **300**, 24; vgl. KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 376; PASTEUR, *A. Spl.* **2**, 242; JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] **19**, 198; PERKIN, DUPPA, *A.* **117**, 130), während isodibrombernsteinsaure Salze unter den gleichen Bedingungen die beiden Säuren durchschnittlich im Verhältnis 2 : 1 liefern (LOSSEN; DEMUTH, MEYER, *B.* **21**, 268). Traubensäure und Mesoweinsäure wurden ferner erhalten durch Kochen der inakt. Halogenäpfelsäuren mit Wasser (LO., *A.* **348**, 281, 294). Traubensäure entsteht bei der Einw. salpetriger Säure auf racemische $a.a'$-Diamino-bernsteinsäure (Syst. No. 372) (FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1989). Beim Behandeln von Glyoxylsäure mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure (GENVRESSE, *Bl.* [3] **7**, 226). Bei der Oxydation von Dulcit (CARLET, *C. r.* **51**, 137; *J.* **1860**, 249), Mannit, Schleimsäure und Milchzucker (CA., *C. r.* **53**, 343; *J.* **1861**, 367; vgl. FISCHER, CROSSLEY, *B.* **27**, 394), von Rohrzucker, arabischem Gummi, d-Zucker-

säure (HORNEMANN, *J.* **1863**, 381) und von d-Sorbose (Bd. I, S. 927) (DESS., *A. Spl.* **2**, 242) mit Salpetersäure. Bei der Oxydation von Schleimsäure mit Kaliumpermanganat in kalter alkalischer Lösung zu ca. 6% (FISCHER, CROSSLEY, *B.* **27**, 397). Durch Oxydation von β-Vinyl-acrylsäure (DOEBNER, *B.* **35**, 1141) oder Sorbinsäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (DOEB., *B.* **23**, 2376) mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung bei 0°. Bei der Oxydation von Fumarsäure mit Kaliumpermanganatlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* **13**, 2150; *A.* **226**, 191; vgl. TANATAR, *B.* **12**, 2293). Aus Desoxalsäure $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ beim Kochen mit Wasser (LÖWIG, *J.* **1861**, 605; vgl. KLEIN, *J. pr.* [2] **20**, 157; GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 611). Traubensäurenitril entsteht neben Mesoweinsäurenitril aus Glyoxal und Cyanwasserstoff in alkoholischer Lösung bei 80—90° im geschlossenen Gefäß (POLLAK, *M.* **15**, 471, 480), während STRECKER (*Z.* **1868**, 216) beim Kochen von Glyoxal mit Cyanwasserstoff und Salzsäure direkt die Traubensäure erhielt. Traubensäureester bildet sich neben anderen Estern bei der Reduktion des Oxalesters mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (DEBUS, *A.* **166**, 124; W. TRAUBE, *B.* **40**, 4944, 4951).

Darst. Durch 2-stündiges Kochen von 100 g d-Weinsäure mit 350 g Natriumhydroxyd in 700 g Wasser erhält man ca. 50 g Traubensäure neben ca. 30 g Mesoweinsäure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 83).

Traubensäure krystallisiert wasserfrei aus wäßr. Lösung oberhalb 73°, aus stark schwefelsaurer Lösung auch bei 25° (SCACCHI, *Atti dell'accademia delle scienze fisiche e matematiche [Napoli]* **4**, No 4 [1869]) sowie aus absolut-alkoholischer Lösung (PERKIN, *Soc.* **51**, 367) in klaren, triklin pinakoidalen (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 305) Krystallen, die bei 205—206° schmelzen (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **22**, 1815). Gewöhnlich krystallisiert sie in triklin pinakoidalen (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 306) Krystallen der Zusammensetzung $C_4H_6O_6 + H_2O$, die bei 203—204° schmelzen (BI., WA.). Die wasserhaltige Säure verwittert in der Wärme und verliert bei 100° das Krystallwasser vollständig (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **19**, 321). — D (wasserhaltig): **1,699**, (wasserfrei); **1,788** (LIEBISCH, *A.* **286**, 140); D_4^7 (wasserhaltig): **1,6873**, (wasserfrei): **1,7782** (PE., *Soc.* **51**, 366); $D_{4\,vac}^{20}$ (wasserhaltig): **1,697** (WALDEN, *B.* **29**, 1701). — Traubensäure ist in Wasser weniger löslich als Weinsäure; 1 Tl. der wasserhaltigen Säure löst sich in 4,84 Tln. Wasser von 20° (HORNEMANN, *J. pr.* [1] **89**, 299). 100 Tle. Wasser lösen an wasserhaltiger Traubensäure:

bei 0°	9,23 Tle.	bei 35°	34,09 Tle.	bei 70°	99,88 Tle.
5°	11,37	40°	43,32	75°	111,81
10°	14,00	45°	51,16	80°	124,56
15°	17,07	50°	59,54	85°	138,19
20°	20,60	55°	68,54	90°	152,74
25°	24,61	60°	78,33	95°	168,30
30°	29,10	65°	88,73	100°	184.91

(LEIDIE, *Fr.* **22**, 269). Spez. Gew. wäßr. Traubensäurelösungen bei 15°:

Prozent wasserfreier Traubensäure:	1,68	3,905	10,67	14,02
Spez. Gew.:	1,00780	1,01811	1,05057	1,06719

(MARCHLEWSKI, *B.* **25**, 1560). Dichte und Viscosität wäßr. Lösungen: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1817. Lösungswärme (wasserhaltig): —6,90 Cal. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. ch.* [5] **4**, 150), 7,065 Cal. (PICKERING, *Soc.* **51**, 367); (wasserfrei): —5,420 Cal. (B., J.), —5,675 Cal. (PI.), —5,8 Cal. (TANATAR, *Ж.* **23**, 249). Aus der Gefrierpunktserniedrigung der wäßr. Traubensäurelösungen folgert RAOULT (*Ph. Ch.* **1**, 186), daß in verdünnten Lösungen die Traubensäure sich völlig in d- und l-Weinsäure spaltet (vgl. MARCHLEWSKI, *B.* **25**, 1560). Traubensäure löst sich in 48 Tln. kaltem Alkohol (D: 0,809) (WALCHNER, *Gm.* **2**, 459). Löst sich bei 15° in Alkohol zu 2,08%, in Äther zu 1,08% (ALBAHARY, *C. r.* **144**, 1232). — Absorptionsspektrum: STEWART, *Soc.* **91**, 1540. Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **49**, 682; **61**, 48. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum (wasserhaltig): 278,4 Cal., (wasserfrei): 279,5 Cal. (OSSIPOW, *C. r.* **109**, 476; *Ph. Ch.* **4**, 476, 580). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $9,7 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 372; BISCHOFF, WALDEN, *B.* **22**, 1820; *Ph. Ch.* **8**, 465), 11×10^{-4} (JONES, JACOBSON, *Am.* **40**, 396; vgl. LANDOLT, BÖRNSTEIN, ROTH, Physikal.-chem. Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1150). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 (berechnet aus der Leitfähigkeit): 4×10^{-5} (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 635). Leitfähigkeit und Ionisation bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen: JO., JA., *Am.* **40**, 396. Leitfähigkeit in Gegenwart von Natriumwolframat Na_2WO_4: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* **41**, 49. Wärmetönung bei der Neutralisation durch KOH: TANATAR, *Ж.* **23**, 252.

Traubensäure wird durch Bestrahlung mit Sonnenlicht nicht aktiviert (ULPIANI, CONDELLI, *G.* **30** I, 359). Vergebliche Versuche der Aktivierung durch zirkular-polarisiertes

Licht: Cotton, *C.* **1909** I, 1533. Durch Erhitzen von Traubensäure mit n-Salzsäure auf 130—140° (Holleman, *R.* **17,** 77) oder mit Alkalilauge (Winther, *Ph. Ch.* **56,** 505; Boeseken, *R.* **17,** 230) findet teilweise Umwandlung in Mesoweinsäure statt. Über den Verlauf dieser Umlagerung vgl. auch Wi., *Ph. Ch.* **56,** 719. Über die Spaltung in d- und l-Weinsäure mit Hilfe von N-d-Amyl-N-phenyl-hydrazin vgl. Neuberg, Federer, *B.* **38,** 874. — Bringt man in eine mit Spuren von Phosphaten vermischte Lösung von saurem traubensaurem Ammonium einige Sporen von Penicillium glaucum, so verschwindet die d-Weinsäure und es bleibt nur l-Weinsäure in der Lösung (Pasteur, *J.* **1860,** 250), da der Pilz d-Weinsäure leichter als l-Weinsäure angreift (Mc Kenzie, Harden, *Soc.* **83,** 424; Ulpiani, Condelli, *G.* **30** I, 379). Ebenso verzehren Cholerabazillen d-Weinsäure rascher als l-Weinsäure (vgl. U., C., *G.* **30** I, 379). Aspergillus niger verzehrt zunächst in einer längeren Periode fast ausschließlich die d-Weinsäure; später — während die letzten Anteile der d-Säure verschwinden — wird auch die l-Weinsäure teilweise angegriffen; nach vollständiger Zerstörung der d-Weinsäure wird die l-Weinsäure nicht mehr merklich angegriffen (U., C., *G.* **30** I, 390; Condelli, *G.* **34** II, 86). Verhalten der Traubensäure im Tierkörper: Brion, *H.* **25,** 283. Physiologische Wirkung: Karczag, *Z. B.* **53,** 218.

Analytisches. Traubensäure fällt die Lösungen der Calciumsalze, selbst Gipswasser (Weinsäure nicht). Traubensaures Calcium löst sich nicht in Essigsäure; es löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak sogleich wieder gefällt (Unterschied von Weinsäure). Es löst sich in Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt. Mikrochemischer Nachweis neben d-Weinsäure und Mesoweinsäure: Holleman, *R.* **17,** 69. Bestimmung neben Weinsäure und Mesoweinsäure: Winther, *Ph. Ch.* **56,** 488; Ho. Bestimmung in Früchten und Gemüsen: Albahary, *C. r.* **144,** 1232.

Salze der Traubensäure, Racemate.

$NH_4C_4H_5O_6$. Monoklin prismatische (Scacchi, *J.* **1886,** 1350; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 363), triboluminescente (Gernez, *C. r.* **147,** 13; *A. ch.* [8] **15,** 552) Krystalle. D: 1,636 (Wyrouboff, *Z. Kr.* **10,** 648). Löslich in 100 Tln. Wasser von 20°, leichter in siedendem Wasser; unlöslich in Alkohol (Fresenius, *A.* **41,** 4). Verändert sich bei 100° nicht (Fr.). Ist nach kryoskopischer Untersuchung unterhalb 0° eine echte Racemverbindung (Bruni, Finzi, *R. A. L.* [5] **13** II, 355; *G.* **35** II, 120). — $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. Monoklin prismatische (Wyrouboff, *Z. Kr.* **13,** 647; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 366) Krystalle. D: 1,601 (W.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Fr.). Wird an der Luft, schneller bei 100°, trübe unter Verlust von Ammoniak (Fr.). Die wäßr. Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak (Fr.). — $LiC_4H_5O_6 + H_2O$. Rechteckige Blättchen. Krystallisiert schwierig (Sca., *Atti dell'accademia delle scienze fisiche e matematiche [Napoli]* **3,** No. 25 [1867], 25). — $Li_2C_4H_4O_6$. Rechteckige Blättchen (Sca., *Atti dell'acad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3,** No. 25 [1867], 10). — $Li_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Existiert in zwei Modifikationen, einer triklin pinakoidalen und einer monoklin prismatischen (Sca., *Atti dell'accad. d sc. fis. e mat. [Napoli]* **3,** No. 25 [1867], 10; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 372). Die trikline Modifikation geht beim Aufbewahren in die monokline über. Die monokline Modifikation löst sich bei 23° in 5,001 Tln., gegen 0° in 6,134 Tln. Wasser. — $Li_2C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Monoklin prismatisch (Sca., *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3,** No. 25 [1867], 24; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 376). Konnte später nicht wieder erhalten werden. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 oder 3 Mol. Wasser; wird bei 60° in kurzer Zeit wasserfrei. — $Li(NH_4)C_4H_4O_6 + H_2O$. Monoklin prismatische (Sca., *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3,** No. 5 [1866], 6; No. 25 [1867], 29; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 370) Krystalle. 100 g der gesättigten Lösung enthalten bei 20° 13,1 g Salz (Schlossberg, *B.* **33,** 1084). — Über Lithiumammoniumracemate von unsicherer Zusammensetzung vgl.: Sca., *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3,** No. 25 [1867], 33, 38; *Groth, Ch Kr.* **3,** 365, 368. — $NaC_4H_5O_6 + H_2O$. Existiert in mehreren Modifikationen: einer monoklin prismatischen (*Groth, Ch. Kr.* **3,** 364), einer triklin pinakoidalen (Sca., *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **1,** No. 11 [1863], 97; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 364) und wahrscheinlich noch in einer dritten, monoklin prismatischen (Sca.; vgl. *Groth*), die jedoch nur selten und in geringen Mengen erhalten wurde. Sie wandeln sich auch bei dem Zersetzungspunkt naheliegenden Temperaturen nicht ineinander um (Sca.). Wird bei 100° wasserfrei (Fresenius, *A.* **41,** 8). Ist triboluminescent (Ge., *C. r.* **147,** 13; *A. ch.* [8] **15,** 552). Zersetzungspunkt: 219° (Cooper, *Am.* **23,** 260). Löslich in 11,3 Tln. Wasser von 19°, leichter in siedendem Wasser; unlöslich in Alkohol (Fr.). — $Na_2C_4H_4O_6$. Rhombisch bipyramidale (v. Lang; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 366) Säulen. Löslich in 2,63 Tln. Wasser von 25°, unlöslich in Alkohol (Fr.). An der Luft und bei 100° unveränderlich (Fr.). Ist triboluminescent (Ge., *C. r.* **147,** 13; *A. ch.* [8] **15,** 551). — $Na(NH_4)C_4H_4O_6 + H_2O$. Monoklin prismatisch (Sca., *Rendiconti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **4** [1865], 261; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3,** 371). D: 1,740 (Wyrouboff, *A. ch.* [6] **9,** 229). Zerfällt unterhalb 27° in d- und l-Natriumammonium-

tartrat, oberhalb 35° in Natriumracemat und Ammoniumracemat (VAN'T HOFF, GOLDSCHMIDT, JORISSEN, *Ph. Ch.* **17**, 49). Löslichkeit von Natriumammoniumracemat in Wasser: VAN'T H., GO., J. Ist (nach kryoskopischen Messungen) in kalter konz. wäßr. Lösung völlig in d- und l-weinsaures Salz zerfallen (RAOULT, *Ph. Ch.* **1**, 188). Auf die Spaltung in die aktiven Salze gründet sich eine früher vielfach angewandte Methode zur Darstellung von l-Weinsäure (s. S. 520). Aus übersättigten Lösungen von Natriumammoniumracemat kann durch Einbringen geeigneter Impfkrystalle die Ausscheidung von nur einer optisch-aktiven Komponente veranlaßt werden; so wird das d-Salz zur Ausscheidung gebracht durch Impfen mit Natriumammonium-d-tartrat (GERNEZ, *C. r.* **63**, 843; *A.* **143**, 376), Ammonium-d-tartrat, Natrium-d-tartrat, Kaliumnatrium-d-tartrat, Ammonium-l-malat und mit l-Asparagin (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3035; vgl. dazu KIPPING, POPE, *Soc.* **95**, 103). — $NaLiC_4H_4O_6 + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (SCACCHI, *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3**, No. 25 [1867], 27; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 373). Ist triboluminescent (GE., *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20° 19,96 g Salz (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1082). 1 Tl. Salz löst sich bei 23° in 3,702 Tln. Wasser (SCA.). — $KC_4H_5O_6$. Monoklin prismatische (SCA., *J.* **1886**, 1349; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 361) Krystalle. Ist triboluminescent (GE., *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15** ,552). D: 1,954 (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 648). Leichter löslich als Kaliumditartrat: 1 Tl. löst sich in 180 Tln. Wasser von 19°, in 139 Tln. von 25°, in 14,3 Tln. von 100° (FRESENIUS, *A.* **41**, 7). — $K_2C_4H_4O_6 + H_2O$. Existenzgebiet: VAN'T HOFF, MÜLLER, *B.* **32**, 858. Spaltet bei ca. 30° Wasser ab (VAN'T H., M.). — $K_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Vierseitige Tafeln. Krystallographisches: PASTEUR, *A. ch.* [3] **24**, 453; **28**, 94; DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 365; V. LANG, *J.* **1862**, 305; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 374. 1 Tl. löst sich in 0,97 Tln. Wasser von 25°, fast unlöslich in Alkohol (FR., *A.* **41**, 6). Zerfällt bei 71,78° in d- und l-Kaliumtartrat $K_2C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$ (VAN'T HOFF, MÜLLER, *B.* **32**, 859). Verliert bei 100° alles Krystallwasser (FR.). — $KLiC_4H_4O_6 + H_2O$. Monoklin prismatisch (SCA., *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3**, No. 5 [1866], 6; No. 25 [1867], 29; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 369). D: 1,610 (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 626). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20° 35,19 g Salz (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1083). — $K_2Li_6(C_4H_4O_6)_4 + 6H_2O$ (?). Undeutliche Krystalle (SCA., *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3**, No. 25 [1867], 33). — Über ein Kaliumlithiumracemat von unsicherer Zusammensetzung vgl. SCA., *Atti dell'accad. d. sc. fis. e mat. [Napoli]* **3**, No. 25 [1867], 38. — $KNaC_4H_4O_6 + 3H_2O$ (FRESENIUS, *A.* **53**, 233). Monoklin prismatisch (WYROUBOW, *A. ch.* [6] **9**, 232; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 377). D: 1,783 (W.). Schmilzt bei 100°; verliert den größten Teil des Krystallwassers (18,56%) bei 125° und hält den Rest bis zur eintretenden Zersetzung zurück (W., *Bl.* [2] **45**, 58). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 9,7° 36,66 g, bei 29,5° 47,97 g wasserfreies Salz (VAN'T HOFF, GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **17**, 508). Besitzt einen Umwandlungspunkt unweit —6°, wo Bildung aus d- und l-Kaliumnatriumtartrat erfolgt, einen zweiten bei +41°, wo Spaltung in Kaliumracemat und Natriumracemat eintritt (VAN'T H., G., *Ph. Ch.* **17**, 506). — $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$. Trikline (MÜLLER; vgl. FRESENIUS, *A.* **53**, 232; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **96**, 37) Tafeln und Säulen. Verliert (mit Sand gemischt) alles Wasser bei 100° (FR.). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 2,11 Tln. Wasser von 6°; löst sich in heißem Wasser in jedem Verhältnis (FR.). — $KNaC_4H_4O_6 + 4{}^1/_2H_2O$. Trikline Krystalle (DELFFS, *J.* **1850**, 380). — $RbC_4H_5O_6$. Triklin pinakoidale (?) (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 648; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 362) Krystalle. D: 2,282 (W.). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 552). — $Rb_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Monoklin prismatische (WYROUBOW, *C.* **1901** II, 764; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 375) Tafeln. Ist triboluminescent (GE., *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 551). 100 Mol.-Gew. Wasser lösen bei 25° 10,91 Mol.-Gew., bei 35° 12,63 Mol.-Gew., bei 40,4° 13,48 Mol.-Gew. wasserhaltiges Salz (VAN'T HOFF, MÜLLER, *B.* **31**, 2210). Spaltet sich bei 40,4° in d- und l-Rubidiumtartrat $Rb_2C_4H_4O_6$ (VAN'T H., M.). — $RbLiC_4H_4O_6 + H_2O$. Monoklin prismatisch (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 625; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 370). D: 2,192 (W.). Ist triboluminescent (GE., *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). — Neutrales Cäsiumsalz. Triboluminescente Krystalle (GERNEZ, *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 551). — Cäsiumlithiumsalz. Triboluminescente Krystalle (GE.). — Cuprosalz. Weiße schiefe Säulen, ziemlich leicht löslich in Wasser (WALCHNER, *Gm.* **2**, 457). — $CuC_4H_4O_6 + 2H_2O$. Hellblaue vierseitige Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem (FRESENIUS, *A.* **41**, 25). Verwittert bei 100° (FR.). — $CuLi_2C_4H_2O_6 + 4H_2O$. Himmelblaue Krystalle, die bei 120° 3 Mol.-Gew. H_2O verlieren (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **33**, 819). — Kupfernatriumracemat. Über verschiedene hierher gehörige Salze von unsicherer Zusammensetzung vgl. WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 393. — $Na_2C_4H_4O_6 + Cu(OH)_2 + 3H_2O$. Hellblaue Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser. Bei längerem Kochen mit überschüssigem Alkali entsteht Cuprooxyd (WE.). — $CuK_2C_4H_2O_6 + 3H_2O$. Blaue Krystalle. Wird bei 120° wasserfrei (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **33**, 818). — $Ag_2C_4H_4O_6$ (bei 103°). Silberglänzende Krystallschuppen. In heißem Wasser weniger löslich als d-weinsaures Silber (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* **38**, 133). D^{15}: 3,7752. — $Be_2(NH_4)_2C_8H_8O_{13} + 2H_2O$ [$=(NH_4\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2Be)_2O + 2H_2O$?] (ROSENHEIM, ITZIG, *B.* **32**, 3431).

— $Be_2(NH_4)C_4H_3O_7 + 4^1/_2 H_2O$ [$= NH_4 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot Be \cdot O)CH \cdot CO_2 \cdot Be \cdot OH + 4^1/_2 H_2O$?]. Krystallinisch (Ro., I., *B.* **32**, 3431). — $MgC_4H_4O_6 + 4^3/_4 H_2O$. Säulen. Verliert bei 100° den größten Teil seines Krystallwassers, den Rest bei 200° (FRESENIUS, *A.* **41**, 19). Löslich in 120 Tln. Wasser von 19°, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Essigsäure. — $CaC_4H_4O_6 + 4 H_2O$ (ANSCHÜTZ, *A.* **226**, 197). Krystallpulver oder kleine Nadeln. Verliert bei 200° alles Wasser (FR., *A.* **41**, 17). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in siedendem Wasser (FR.). Unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure; wird aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt (FR.). Die gesättigte wäßr. Lösung wird nicht durch Oxalsäure, wohl aber durch Ammoniumoxalat getrübt (FR.). Beim Schütteln mit carbonatfreier konz. Kalilauge entsteht eine klare Lösung, die beim Kochen trübe und kleisterartig und beim Erkalten wieder klar wird (FR.). — $SrC_4H_4O_6 + 4 H_2O$. Krystallpulver. Wird bei 200° wasserfrei (FR., *A.* **41**, 16). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren. Wird durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung fast sogleich wieder gefällt. — $BaC_4H_4O_6$. *B.* Aus Bariumacetat und Traubensäure in siedender wäßr. Lösung (FRESENIUS, *A.* **41**, 12). Pulver. — $BaC_4H_4O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Krystallisiert aus wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur, bisweilen vermischt mit dem Pentahydrat (LOSSEN, RIEBENSAHM, *A.* **292**, 314). Wird bei 200° wasserfrei (FR., *A.* **41**, 12) unter beginnender Zersetzung (LO., RIE.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 2000 Tln. kochendem Wasser (FR.). Unlöslich in Essigsäure und Kalilauge (FR.). Aus der salzsauren Lösung wird das Salz durch Ammoniak in kurzer Zeit gefällt (FR.). — $BaC_4H_4O_6 + 5 H_2O$. Monoklin prismatische (MÜGGE, *C.* **1899** II, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 377) Blättchen. Krystallisiert aus wäßr. Lösung bei 0° (LOSSEN, RIEBENSAHM, *A.* **292**, 313). Wird gegen 160° wasserfrei (LO., RIE.). — Zinksalz: WALCHNER, *Gm.* **2**, 455. — $CdC_4H_4O_6$ (SCHIFF, *A.* **104**, 326). — $TlC_4H_5O_6$. Triklin pinakoidale (?) (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 648; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 363) Tafeln. D: 3,494 (WY.). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 13; *A. ch.* [8] **15**, 552). — $Tl_2C_4H_4O_6$. Monoklin prismatische (LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **17**, 346; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 367) Krystalle. Ist dimorph. Die beiden Modifikationen besitzen nach WYROUBOW (*Z. Kr.* **13**, 648) verschiedenes spez. Gewicht (D^{15}: 4,803 bezw. 4,783), während LAMY, DES CLOIZEAUX für beide D: 4,659 fanden. Beginnt bei 165° zu schmelzen (L., DES CL.). Löslich in 7,5 Tln. Wasser von 15° (L., DES CL.). — Neutrales Thalliumsalz. Ist triboluminescent (GE., *C. r.* **147**. 13; *A. ch.* [8] **15**, 551). — $TlLiC_4H_4O_6 + 2 H_2O$. Triklin pinakoidal (W., *A. ch.* [6] **9**, 234; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 375). D: 3,144 (W.). Verliert das Krystallwasser schwierig bei 140° (W.). Ist triboluminescent (GE., *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). — $TlNaC_4H_4O_6 + 2 H_2O$. Triklin pinakoidal (WYROUBOW, *A. ch.* [6] **9**, 231; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 376). Wird bei 140—150° wasserfrei (W., *A. ch.* [6] **9**, 230). D: 3,289 (W., *A. ch.* [6] **9**, 231). Löslich in 4 Tln. Wasser bei 25° (WYROUBOW, *Bl.* [2] **45**, 59). — $PbC_4H_4O_6$ (bei 100°). Das gefällte Salz ist wasserfrei, das krystallisierte wasserhaltig (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **19**, 320). Dichte des wasserfreien Salzes: 2,530 (ROSE, *Ann. d. Physik* **33**, 48). Sehr wenig löslich in Wasser (FRESENIUS, *A.* **41**, 25). Leicht löslich in Kalilauge und Ammoniak (FR.). — $Pb_2C_4H_2O_6$ (KRUG, *Zeitschr. f. d. gesamt. Naturw.* **18**, 209; *J.* **1861**, 367). — $(NH_4)[(AsO)C_4H_4O_6] + {}^1/_2 H_2O$. Krystalle, die an der Luft verwittern und bei 100° wasserfrei werden (WERTHER, *J. pr.* [1] **32**, 409; *A.* **52**, 308). Löslich in 10,62 Tln. Wasser von 15°. Das trockne Salz verliert oberhalb 100° Wasser und Ammoniak. Zersetzt sich teilweise beim Abdampfen der wäßr. Lösung. — $Na[(AsO)C_4H_4O_6] + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle. Wird bei 130° wasserfrei (WE., *J. pr.* [1] **32**, 408; *A.* **52**, 307). Löslich in 14,59 Tln. Wasser von 19°. Zersetzt sich bei 275°. — $K[(AsO)C_4H_4O_6] + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle, die zwischen 155° und 170° wasserfrei werden (WE., *J. pr.* [1] **32**, 406; *A.* **52**, 306). Löslich in 7,96 Tln. Wasser von 16°. Zersetzt sich teilweise beim Abdampfen in wäßr. Lösung. — $K[(SbO)C_4H_4O_6]$ + aq. *B.* Aus saurem Kaliumracemat und Antimonoxyd (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **19**, 323). Rhombisch bipyramidal (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 147; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 378). Zum Wassergehalt vgl.: LIEBIG, *A.* **26**, 134, 159; BERZ., Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. IV [Leipzig 1856], S. 213. Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 552). — $(WO_3)Na_2C_4H_4O_6$ [$= NaO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot WO_2 \cdot ONa$?]. Die Existenz dieses Salzes wurde von GROSSMANN, KRÄMER (*Z. a. Ch.* **41**, 49) aus Leitfähigkeitsmessungen erschlossen. — $MnC_4H_4O_6 + H_2O$. Gelblichweiße Krystalle. An der Luft und bei 100° unveränderlich (FRESENIUS, *A.* **41**, 21). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. — $NiC_4H_4O_6 + 5 H_2O$. Vierseitige grüne Nadeln. Verwittert in trockner Luft sehr langsam, rasch bei 100° (FR., *A.* **41**, 23). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. Löslich in Kalilauge mit grüner Farbe.

Funktionelle Derivate der Traubensäure.

Monoformaltraubensäure $C_5H_6O_6 = HO_2C \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot O)CH \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2867.

Traubensäuredinitrat, „Dinitrotraubensäure" $C_4H_4O_{10}N_2 = HO_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus entwässerter Traubensäure und Salpeterschwefelsäure (DESSAIGNES, *J.* **1857**, 306). — Feine Prismen (aus Wasser). Unzersetzt löslich in absolutem Alkohol. Wird von Schwefelammonium in Traubensäure übergeführt.

Monomethylester der Traubensäure, Monomethylracemat $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation einer methylalkoholischen Lösung von Traubensäure (GUÉRIN-VARRY, *A. ch* [2] **62**, 83; *A.* **22**, 251). — Säulen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — Siedendes Wasser spaltet in Methylalkohol und Traubensäure. — $KC_5H_7O_6 + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Methylalkohol und Alkohol von 95 Vol.-Proz. Erweicht bei 100°. — $Ba(C_5H_7O_6)_2$. Prismen mit $4H_2O$, von denen 3 bei gewöhnlicher Temperatur, 1 im Vakuum abgegeben werden. In warmem Wasser leichter löslich als in kaltem, unlöslich in absolutem Methylalkohol und Alkohol von 95 Vol.-Proz.

Dimethylester der Traubensäure, Dimethylracemat $C_6H_{10}O_6 = [CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus Traubensäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff, analog d-Weinsäure-dimethylester (S. 510) (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* **13**, 1178). Durch Zusammenschmelzen von d- und l-Weinsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1398; vgl. ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 467). — Monoklin prismatische (BODEWIG, *J.* **1881**, 715; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 307) Krystalle (aus Alkohol). F: 85°; Kp: 282° (korr.) (A., P.); $Kp_{11,5}$: 158° (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1399). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 188; *C.* **1902** II, 1379. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 618,17 Cal., bei konstantem Volum: 618,44 Cal. (OSSIPOW, *C. r.* **109**, 476; *Ph. Ch.* **4**, 476, 581). — Zerfällt beim Schmelzen in die enantiostereoisomeren Komponenten (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 670).

Diacetyl-traubensäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = [CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus Traubensäuredimethylester und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **247**, 116). Durch Verdunsten der Benzollösungen von d- und l-Diacetylweinsäuredimethylester (AN.). Über Bildung durch Zusammenschmelzen der enantiostereoisomeren Komponenten vgl. ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 467. — Rhombisch bipyramidale (HINTZE, *A.* **247**, 116; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 311) Tafeln. F: 86°; in Benzol leichter löslich als die isomeren Derivate der d- und l-Weinsäure (AN.). Charakterisierung als Racemverbindung durch kryoskopische Untersuchungen: BRUNI, PADOA, *R. A. L.* [5] **11** I, 215; BR., FINZI, *R. A. L.* [5] **13** II, 353; *G.* **35** II, 116; BR., *R. A. L.* [5] **13** II, 373; *G.* **35** II, 122; durch Untersuchung der Schmelzkurve des Antipodengemisches: ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 467. — Zerfällt beim Schmelzen in die enantiostereoisomeren Komponenten: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 672.

Thionyltraubensäure-dimethylester $C_6H_8O_7S = \begin{array}{c} CH_3\cdot O_2C\cdot CH \text{---} CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ O\cdot SO\cdot O \end{array}$ s. Syst. No. 2970.

Monoäthylester der Traubensäure, Monoäthylracemat $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Traubensäure mit Alkohol (GUÉRIN-VARRY, *A. ch.* [2] **62**, 72; *A.* **22**, 245). — Schiefe zerfließliche Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $KC_6H_9O_6 + H_2O$. Monoklin (?) (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **3**, 141). Wird im Vakuum wasserfrei (G.-V.). — $AgC_6H_9O_6$ (G.-V.). — $Ba(C_6H_9O_6)_2 + 2H_2O$. Wird im Vakuum wasserfrei. In warmem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. Unlöslich in absolutem Methylalkohol und Alkohol von 95 Vol.-Proz. (G.-V.).

Diäthylester der Traubensäure, Diäthylracemat $C_8H_{14}O_6 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus Traubensäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff (DEMONDESIR, *C. r.* **33**, 227; *J.* **1851**. 515). — $Kp_{11,5}$: 157° (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 1399). Besitzt denselben Siedepunkt, dasselbe spezifische Gewicht und dasselbe magnetische Drehungsvermögen wie d-Weinsäurediäthylester (PERKIN, *Soc.* **51**, 364). Dielektrizitätskonstante: STEWART, *Soc.* **93**, 1060.

Monoacetyl-traubensäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Traubensäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* **5**, 286). — Ölig.

Diacetyl-traubensäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus Traubensäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* **5**, 286). — Triklin pinakoidale (HAUSHOFER, *Soc.* **51**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 311) Tafeln (aus Ligroin). F: 50,5°; siedet bei 298° unter schwacher Zers. (PE., *A. Spl.* **5**, 286); Kp_{100}: 229—230° (PE., *Soc.* **51**, 368). Kryoskopisches Verhalten: PATERNO, MANUELLI, *R. A. L.* [5] **6** I, 401.

Traubensäureester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. Bd. I, S. 385) **Di-[d-amyl]-racemat** $C_{14}H_{26}O_6 = [C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus d-Amylalkohol ($[\alpha]_D$: —4,8°) und Traubensäure durch HCl (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 385). —

Flüssig. Kp_{16}: 201—202° (korr.); D_4^{20}: 1,064; n: 1,4501; $[\alpha]_D^{20}$: +3,37° (W., *Ph. Ch.* **20**, 386). Kp_{10-25}: 215—225°; D: 1,0554; $[\alpha]_D$: +3,38° (GUYE, GOUDET, *C. r.* **122**, 933).

Ester aus inaktiver Methyläthylessigsäure, Traubensäure und linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385), **Di-[dl-valeryl]-traubensäure-di-[d-amyl]-ester** $C_{24}H_{42}O_8$ = $\{C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]-\}_2$. Kp_{10-30}: 260—270°; D: 1,0095; $[\alpha]_D$: +2,44° (GUYE, GOUDET, *C. r.* **122**, 934; GUYE, GAUTIER, *Ph. Ch.* **58**, 665; vgl. ROSANOW, *Ph. Ch.* **57**, 739; *Am. Soc.* **29**, 536). Molekularrefraktion: GU., GOU.

Ester aus rechtsdrehender Methyläthylessigsäure (vgl. Bd. II, S. 304), **Traubensäure und inaktivem Methyläthylcarbincarbinol, Di-[d-valeryl]-traubensäure-di-[dl-amyl]-ester** $C_{24}H_{42}O_8$ = $\{C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]-\}_2$. Kp_{10-30}: 240—270°; D: 1,0066; $[\alpha]_D$: +3,48° (GUYE, GOUDET, *C. r.* **122**, 934; GUYE, GAUTIER, *Ph. Ch.* **58**, 665; vgl. ROSANOW, *Ph. Ch.* **57**, 739; *Am. Soc.* **29**, 536). Molekularrefraktion: GU., GOU.

Diformaltraubensäure $C_6H_6O_6$ = $\begin{array}{c}OC\text{---}\text{---}CH\cdot CH\text{———}CO\\ O\cdot CH_2\cdot O\quad O\cdot CH_2\cdot O\end{array}$ s. Syst. No. 3012.

Traubensäure-mono-[formyl-ureid], N-Formyl-racemursäure $C_6H_8O_7N_2$ = $OHC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Traubensäure und Formylharnstoff durch Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade (v. GORSKI, *B.* **29**, 2050). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 256° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Diacetyl-traubensäure-dinitril $C_8H_8O_4N_2$ = $[NC\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Glyoxal in absolutem Alkohol mit einer absolut-alkoholischen Lösung von wasserfreier Blausäure auf 80—90° unter Druck, läßt das Mesoweinsäuredinitril auskrystallisieren und erhitzt die sirupöse Mutterlauge des letzteren mit Acetanhydrid auf 60° (POLLAK, *M.* **15**, 480). — Monoklin prismatische (v. LANG, *M.* **15**, 482; *Z. Kr.* **40**, 623; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 312) Tafeln und Prismen (aus Eisessig). F: 97—98° (korr.). — Die Verseifung mit Salzsäure liefert Traubensäure.

d) ***Inaktive nichtspaltbare Weinsäure, Mesoweinsäure, Antiweinsäure*** $C_4H_6O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Konfiguration entsprechend Formel III auf S. 481). — *B.* Entsteht bei 5—6-stündigem Erhitzen von d-weinsaurem Cinchonin oder von traubensaurem Cinchonin auf 170°, im ersten Falle neben Traubensäure (PASTEUR, *C. r.* **37**, 163; *J.* **1853**, 423). In geringer Menge bei anhaltendem Kochen von d-Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure, neben wenig Traubensäure (DESSAIGNES, *Bl.* **1863**, 356). Leichter erhält man die Mesoweinsäure durch zweitägiges Erhitzen von je 30 g d-Weinsäure (oder Traubensäure) mit 4 ccm Wasser auf 165° (JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] **19**, 101; vgl. MEISSNER, *B.* **30**, 1576). Durch Erhitzen von d-Weinsäure (6 g) mit 4 ccm n-Salzsäure im geschlossenen Rohr wird bis 140° fast ausschließlich Mesoweinsäure gebildet, daneben treten erheblichere Mengen Traubensäure erst oberhalb 155° auf (HOLLEMAN, *R.* **17**, 76). Auch aus Traubensäure entsteht durch Erhitzen mit n-Salzsäure oberhalb 130° Mesoweinsäure (HO.). Beim Kochen von d-Weinsäure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 81; BOESEKEN, *R.* **17**, 224; MEISSNER) oder Traubensäure (WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 505; vgl. auch BOESEKEN, *R.* **17**, 230) mit Alkalilaugen; über den Verlauf dieser Reaktionen vgl. WI., *Ph. Ch.* **56**, 486, 719. Aus Äthylenoxyddicarbonsäure $HO_2C\cdot CH\text{—}(O)\text{—}CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2593) durch Einw. von heißem Wasser, neben Traubensäure (LOSSEN, *A.* **348**, 304). Aus Dioxyweinsäure durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung, neben Traubensäure (KEKULÉ, *A.* **221**, 238). Aus Mesodiaminobernsteinsäure und salpetriger Säure (FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1986; vgl. LEHRFELD, *B.* **14**, 1819). Über die Bildung von Mesoweinsäure neben Traubensäure aus Dibrombernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure s. bei Traubensäure, S. 522. Beim Kochen der inakt Halogenäpfelsäuren mit Wasser, neben Traubensäure (LO., *A.* **348**, 281, 294). Bei der Oxydation von Maleinsäure durch kalte verdünnte Kaliumpermanganatlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* **14**, 713; vgl. TANATAR, *B.* **13**, 1383). Mesoweinsäure entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Sorbose $C_6H_{12}O_6$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 245), von d-Fructose (KILIANI, *B.* **14**, 2530; SMITH, TOLLENS, *B.* **33**, 1283), von Glycerin (PRZIBYTEK, Ж. **13**, 330; *B.* **14**, 2071) oder von natürlichem Erythrit (Bd. I, S. 525) (PRZ., Ж. **12**, 209; *B.* **17**, 1412) mit verdünnter Salpetersäure. Aus dl-Erythronsäure-lacton durch Erwärmen mit Salpetersäure (ANDERSON, *Am.* **42**, 429). Bei der Oxydation von Phenol mit Permanganat in alkalischer Lösung bei 0° (DOEBNER, *B.* **24**, 1755). Beim Kochen von $\alpha.\beta$-Dibrom-β-trichloracetyl-propionsäure mit Kalkwasser (KEKULÉ, STRECKER, *A.* **223**, 189). Das Dinitril

entsteht neben Traubensäuredinitril aus Glyoxal und Cyanwasserstoff in alkoholischer Lösung bei 80—90° im geschlossenen Gefäß; es wird durch Erwärmen mit 22%iger Salzsäure verseift (POLLAK, *M.* **15**, 471).

Darst. Man kocht 150 g Weinsäure mit 400 g Kaliumhydroxyd und 600 g Wasser 3—4 Stunden unter Rückfluß, versetzt die nach dem Erkalten mit konz. Salpetersäure neutralisierte Flüssigkeit mit 67,5 g 96%iger Essigsäure, saugt am nächsten Tage von den ausgeschiedenen sauren Kaliumsalzen der Weinsäure und Traubensäure ab und fällt das mit 22,5 g 96%ige Essigsäure versetzte Filtrat mit überschüssigem Bleinitrat; die gewaschenen Bleisalze zerlegt man mit Schwefelwasserstoff und engt auf dem Wasserbade zur Krystallisation ein; Ausbeute 42 g wasserhaltige Säure (WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 507).

Mesoweinsäure ist der Traubensäure sehr ähnlich. Rektanguläre Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 245). Die entwässerte Säure schmilzt bei 140° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **22**, 1816; W., *B.* **29**, 1702). $D_4^{20}{}_{vac}$: 1,666 (W., *B.* **29**, 1702). Löslich in 0,8 Tln. Wasser von 15° (DES., *A. Spl.* **2**, 245; B., W., *B.* **22**, 1817). Dichte und Viscosität der wäßr. Lösung: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 1817. Absorptionsspektrum: STEWART, *Soc.* **91**, 1540. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 6×10^{-4} (W., *B.* **29**, 1702; vgl. B., W., *B.* **22**, 1819; *Ph. Ch.* **8**, 466). — Mesoweinsäure ist nicht in aktive Komponenten spaltbar (PASTEUR, *C. r.* **37**, 164; *A.* **88**, 212); das Natriumammoniumsalz kann nicht in d- und l-weinsaures Salz zerlegt werden (PRZIBYTEK, *B.* **17**, 1415). Erklärung der optischen Inaktivität ihrer wäßr. Lösungen durch extramolekulare Kompensation zweier Ionen: MARCHLEWSKI, *B.* **35**, 4344. — Erhitzt man Mesoweinsäure auf 200°, bis 1/3 der Säure zersetzt ist, so enthält der Rückstand Traubensäure (DESSAIGNES, *A.* **136**, 212). Auch durch Erhitzen mit wenig Wasser auf 175° (JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] **19**, 100), mit n-Salzsäure auf 130—140° (HOLLEMAN, *R.* **17**, 77) oder mit Alkalien (WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 508) wird Mesoweinsäure teilweise in Traubensäure umgelagert. Geschwindigkeit der Umlagerung in alkalischer Lösung: WI., *Ph. Ch.* **56**, 509. Nach WINTHER (*Ph. Ch.* **56**, 721) verwandelt sich Mesoweinsäure bei der Alkaliumlagerung in gleiche Mengen d- und l-Weinsäure, nicht aber in ungespaltene Traubensäure. — Verhalten im Tierkörper: BRION, *H.* **25**, 283. Physiologische Wirkung: KARCZAG, *Z. B.* **53**, 218.

Analytisches. Mesoweinsäure fällt Gipslösung nicht (Unterschied von Traubensäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 246). Die Lösung ihres Calciumsalzes in Salzsäure gibt beim Neutralisieren mit Ammoniak einen Niederschlag (DESS., *A. Spl.* **2**, 246). Das saure Ammoniumsalz und das saure Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher als die entsprechenden Salze der aktiven Weinsäuren und der Traubensäure (DESS., *A. Spl.* **2**, 246). Bestimmung neben d-Weinsäure und Traubensäure: HOLLEMAN, *R.* **17**, 69; WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 488.

$KC_4H_5O_6$. Nadeln (PRZIBYTEK, Ж. **12**, 209; *B.* **17**, 1414). 1 Tl. Salz löst sich in 8 Tln. Wasser von 19° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **22**, 1817). — $RbC_4H_5O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Triklin pinakoidal (WYROUBOW, *J.* **1885**, 1374; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 357). D: 2,399. — $Rb_2C_4H_4O_6 + H_2O$. Triklin pinakoidal (WY., *J.* **1885**, 1374; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 359). D: 2,584. — $RbNaC_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Triklin pinakoidal (WY., *A. ch.* [6] **9**, 236; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 359). Verliert bis 150° 2 Mol. Wasser, der Rest kann nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden. D: 2,200. — $Ag_2C_4H_4O_6 + H_2O$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 246). Amorpher Niederschlag (PRZIBYTEK). — $CaC_4H_4O_6 + 3H_2O$. Verdünnt man eine Lösung von 1 g Salz in Salzsäure mit Wasser auf 80 ccm, erhitzt zum Kochen, übersättigt mit siedendem Ammoniak und säuert sofort mit verdünnter siedender Essigsäure an, so krystallisiert das Salz nach einigen Tagen in kleinen, nach HINTZE (*J.* **1884**, 462; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 361) triklinen Prismen aus (ANSCHÜTZ, *A.* **226**, 199). Ist nach MÜGGE (*C.* **1899** II, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 361) monoklin prismatisch. Verliert $1H_2O$ im Exsiccator, etwa ein zweites auf dem Wasserbade, das dritte entweicht zwischen 100° und 170° (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* **14**, 716). 1 Tl. Salz löst sich in 600 Tln. siedenden Wassers (K., A.). 100 g der gesättigten Lösung in Eisessig enthalten bei 18° 0,028 g, bei 100° 0,085 g Salz (PRZIBYTEK). Ist nach KEKULÉ, ANSCHÜTZ unlöslich in Essigsäure. — $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 246; vgl. K., A., *B.* **14**, 716). — $BaC_4H_4O_6 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, verwandelt sich beim Stehen in drusenförmig vereinigte Prismen. 1 Tl. löst sich in 1600 Tln. kochendem Wasser. Wird bei 170° wasserfrei (LOSSEN, RIEBENSAHM, *A.* **292**, 317). — Zinksalz. Prismen, sehr wenig löslich in Wasser (T.; vgl. K., A.). — Cadmiumsalz. Prismen (T.; vgl. K., A.). — $TlC_4H_5O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Triklin pinakoidal (WYROUBOW, *Z. Kr.* **10**, 649; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 358). D: 3,518. — $Tl_2C_4H_4O_6$. Triklin pinakoidal (WY., *Z. Kr.* **10**, 648; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 358). D: 5,110. — $TlNaC_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Triklin pinakoidal (WY., *A. ch.* [6] **9**, 236; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 360). Verliert bis 150° $2H_2O$, der Rest kann ohne Zersetzung des Salzes nicht ausgetrieben werden. D: 3,120. — $PbC_4H_4O_6 + H_2O$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 246). Amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser (PRZIBYTEK, *B.* **17**, 1414).

Funktionelle Derivate der Mesoweinsäure.

Monoformal-mesoweinsäure $C_5H_6O_6$ = $HO_2C\cdot CH$—$CH\cdot CO_2H$ / $O\cdot CH_2\cdot O$ s. Syst. No. 2867.

Monomethylester der Mesoweinsäure, Monomethyl-mesotartrat $C_5H_8O_6$ =

I. $CH_3\cdot O_2C\cdot C(OH)(H)$—$C(OH)(H)\cdot CO_2H$ und II. $CH_3\cdot O_2C\cdot C(H)(OH)$—$C(H)(OH)\cdot CO_2H$.

a) In freier Form rechtsdrehender Monomethylester (Konfiguration entsprechend Formel I oder II). — *B.* Der racemische Monomethylester entsteht neben dem Dimethylester bei 6—7-stündigem Kochen von 1 Tl. Mesoweinsäure mit 1 Tl. Methylalkohol; er wird in Form des ziemlich leicht löslichen Calciumsalzes isoliert und mittels Strychnins gespalten, wobei das leicht lösliche Strychninsalz der rechtsdrehenden Form in der Mutterlauge zurückbleibt (MARCKWALD, KARCZAG, *B.* **42**, 1521). — $NH_4C_5H_7O_6$ (nicht ganz rein erhalten). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Methylalkohol. $[\alpha]_D$ in Wasser: $-20,83^0$ (c = 6). — $Ca(C_5H_7O_6)_2+4H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich bei Zimmertemperatur in 15 Tln. Wasser. $[\alpha]_D$ in Wasser: $-7,3^0$ (c = 5).

b) In freier Form linksdrehender Monomethylester (Konfiguration entsprechend Formel II oder I). — *B.* Siehe oben unter a. — Sirup. $[\alpha]_D^{17}$ in Wasser: $-5,43^0$ (c = 9,2) (M., K., *B.* **42**, 1522). — $NH_4C_5H_7O_6$ (nicht ganz rein erhalten). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{17}$ in Wasser: $+13,28^0$ (c = 30), $+17,08^0$ (c = 12), $+18,09^0$ (c = 6). — $Ca(C_5H_7O_6)_2+4H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich bei Zimmertemperatur in 15 Tln. Wasser. $[\alpha]_D$ in Wasser: $+6,7^0$ (c = 6).

c) racem. Monomethylester (Konfiguration entsprechend Formel I + II). — *B.* Siehe oben unter a. — Krystalle (aus Wasser). F: 82° (M., K., *B.* **42**, 1520). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_5H_7O_6)_2+3H_2O$. Krystalle. Gibt bei 118° das Krystallwasser unter teilweiser Zersetzung ab. Sehr leicht löslich in heißem Wasser; löslich in ca. 18 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur.

Dimethylester der Mesoweinsäure, Dimethylmesotartrat $C_6H_{10}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesoweinsäure durch Kochen mit Methylalkohol, neben dem rac. Monomethylester (MARCKWALD, KARCZAG, *B.* **42**, 1520). — Nadeln (aus Chloroform). F: 111°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Diäthylester der Mesoweinsäure, Diäthylmesotartrat $C_8H_{14}O_6 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)-]_2$. F: 55° (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 385).

Diacetyl-mesoweinsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_8$ (?) $= [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$ (?). *B.* Aus Mesoweinsäurediäthylester und Acetylchlorid (TANATAR, *B.* **13**, 1383; vgl. KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* **14**, 713). — Nadeln. F: 48°. Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen.

Ester aus linksdrehendem Methyläthylcarbincarbinol (vgl. Bd. I, S. 385) **und Mesoweinsäure, Di-[d-amyl]-mesotartrat** $C_{14}H_{26}O_6 = [C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus akt. Amylalkohol ($[\alpha]_D$: $-4,8^0$) und Mesoweinsäure durch HCl (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 385). — Erstarrt nach längerem Stehen. Kp_{17}: 203—204° (korr.). $D_{4\,vac}^{20}$: 1,0658. n_D^{20}: 1,4530. $[\alpha]_D^{20}$: $+4,77^0$.

Diformal-mesoweinsäure $C_6H_6O_6$ = OC—$CH\cdot CH$—CO / $O\cdot CH_2\cdot O$ $O\cdot CH_2\cdot O$ s. Syst. No. 3012.

Mesoweinsäure-dinitril $C_4H_4O_2N_2 = NC\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Entsteht neben Traubensäuredinitril bei 1-stündigem Erhitzen einer $25\,^0/_0$igen alkoholischen Glyoxal-Lösung mit einer Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol (etwa 0,35 g HCN in 1 ccm) auf 85° (POLLAK, *M.* **15**, 471). — Monoklin prismatische (?) (STENGEL, *M.* **15**, 473; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, **3**, 309) Tafeln und Säulen (aus Äther). Schmilzt bei ca. 131° (korr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Amylalkohol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — Nicht sehr beständig. Die Verseifung mit warmer $22\,^0/_0$iger Salzsäure liefert Mesoweinsäure. Liefert eine in Wasser unlösliche Benzoyl-Verbindung vom Schmelzpunkt 67—69° (aus Äther).

Diacetyl-mesoweinsäure-dinitril $C_8H_8O_4N_2 = [NC\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von Mesoweinsäuredinitril mit einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid auf 60° (POLLAK, *M.* **15**, 475). — Rhombisch bipyramidale (v. LANG, *M.* **15**, 476; *Z. Kr.* **40**, 622; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 312) Prismen (aus Äther oder Eisessig). F: 75—77° (korr.). Schmeckt schwach süß.

e) ***Derivat einer inaktiven Weinsäure, dessen sterische Konfiguration nicht bekannt ist.***

$\alpha.\alpha'$-Diäthoxy-bernsteinsäure $C_8H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester findet sich unter den Produkten der Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat auf d-Weinsäure-diäthylester; er liefert bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge die freie Säure (BUCHER, *Am.* **23**, 74, 78). — F: 97—99°. Optisch inaktiv. Wird beim Erhitzen auf 100° nicht verändert. Gibt mit Calcium-, Barium- und Bleisalzen in wäßr. Lösung keine Niederschläge. — $K_2C_8H_{12}O_6$ (bei 150°). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_8H_{12}O_6 + 4H_2O$. Löslich in 12 Tln. Wasser von Zimmertemperatur.

2. ***Methylolpropanoldisäure, $\alpha.\beta$-Dioxy-äthan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäure, Isoweinsäure*** $C_4H_6O_6 = HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Cyanhydrins der sog. Oxybrenztraubensäure (Syst. No. 318) (ABERSON, *Ph. Ch.* **31**, 20). — In freiem Zustand nicht isoliert. Geht beim Kochen unter Abspaltung von CO_2 sofort in Glycerinsäure über. — $BaC_4H_4O_6$ (bei 140°). Schwer löslich in Wasser.

2. Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_6$.

1. ***Pentandiol-(2.3)-disäure, $\alpha.\beta$-Dioxy-propan-$\alpha.\gamma$-dicarbonsäure, $\alpha.\beta$-Dioxyglutarsäure*** $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Inaktive $\alpha.\beta$-Dioxy-glutarsäure aus Glutaconsäure $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Glutaconsäure in Wasser mit der berechneten Menge Brom und kocht dann mit Calciumcarbonat (KILIANI, *B.* **18**, 2517; K., LÖFFLER, *B.* **38**, 3625). Bei der Oxydation einer verdünnten Lösung von Glutaconsäure in der äquivalenten Menge Kalilauge mit einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung (K., L., *B.* **38**, 3624). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol); Nadeln (aus Wasser). F: 164° (Zers.) (K., L.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (K.). Optisch inaktiv (K., L.). — Saures Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (K., L.).

b) Aktive $\alpha.\beta$-Dioxy-glutarsäure aus „Metasaccharopentose" $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus „Metasaccharopentose" $C_5H_{10}O_4$ (Bd. I, S. 857) und verdünnter Salpetersäure (D: 1,2) (KILIANI, LÖFFLER, *B.* **38**, 3625). — Tafeln oder Nadeln. F: 156°. Mäßig leicht löslich in Wasser. Ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend. — $KC_5H_7O_6$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in 50%igem Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol (K., L.).

c) Aktive $\alpha.\beta$-Dioxy-glutarsäure aus Digitoxonsäure $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu digitoxonsaurem Calcium (S. 413) eisgekühlte Salpetersäure (D : 1,14) unter Kühlung durch Wasser, erwärmt dann auf 30° und schließlich 12 bis 18 Stunden auf 35—37°, verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit Calciumcarbonat (KILIANI, *B.* **38**, 4042). Aus dem bei 120° schmelzenden $\alpha.\beta$-Dioxy-glutarsäure-lacton $C_5H_6O_5$ (Syst. No. 2624) mittels Calciumcarbonats (K.). — Weder die Säure selbst, noch ihre Metallsalze krystallisieren. Gibt ein in Nadeln krystallisierendes Chininsalz. Beim Stehen geht die Säure wieder in das schwach rechtsdrehende Lacton $C_5H_6O_5$ vom Schmelzpunkt 120° über. — $CaC_5H_6O_6$. Amorph.

2. ***Pentandiol-(2.4)-disäure, $\alpha.\gamma$-Dioxy-propan-$\alpha.\gamma$-dicarbonsäure, $\alpha.\alpha'$-Dioxyglutarsäure*** $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) Inaktive $\alpha.\alpha'$-Dioxy-glutarsäure $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von $\alpha.\gamma$-Dioxy-propan-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure (S. 587) auf 120° (KILIANI, *B.* **18**, 2516). Beim Kochen von $\alpha.\gamma$-Dioxy-propan-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure mit Wasser (K., HEROLD, *B.* **38**, 2675), neben einer aktiven $\alpha.\alpha'$-Dioxy-glutarsäure (s. u.) (K., MATTHES, *B.* **40**, 1239). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Erweicht bei ca. 115°, schmilzt oberhalb 120° (Zers.) (K., H., *B.* **38**, 2676). Sehr leicht löslich in Wasser; leicht in Alkohol; unlöslich in Äther (K., *B.* **18**, 2516). — $CuC_5H_6O_6 + H_2O$. Schwach blaue Nadelbüschel (K., H., *B.* **38**, 2676). — $Ag_2C_5H_6O_6$. Nadeln (K., M., *B.* **40**, 1240). — $CaC_5H_6O_6 + 3H_2O$. Krystalle (K., *B.* **18**, 2516). Hat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $CaC_5H_6O_6 + H_2O$ (K., *B.* **18**, 2516; K., H., *B.* **38**, 2675). — $ZnC_5H_6O_6 + 1^1/_2H_2O$. Plättchen (K., H., *B.* **38**, 2676).

b) Rechtsdrehende $\alpha.\alpha'$-Dioxy-glutarsäure $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben der inaktiven $\alpha.\alpha'$-Dioxy-glutarsäure (s. o.) beim Kochen von $\alpha.\gamma$-Dioxy-propan-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure (S. 587) mit Wasser (KILIANI, MATTHES, *B.* **40**, 1239). — Krystalle. F: 125°. $[\alpha]$: +3,9° (0,9904 g in 15 ccm Wasser). — $CuC_5H_6O_6 + H_2O$. Blau-

grüne Pyramiden. — Silbersalz. Säulen. — $CaC_5H_6O_6 + 3H_2O$. Blättchen. — $ZnC_5H_6O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Säulen.

3. ***2-Methyl-butandiol-(2.3)-disäure, α.β-Dioxy-propan-α.β-dicarbonsäure, α.β-Dioxy-brenzweinsäure*** $C_5H_8O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) Citraweinsäure $C_5H_8O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen von Chlorcitramalsäure $C_5H_7O_5Cl$ (S. 444) mit Barytwasser (Carius, *A.* **129**, 164). Man erhitzt 1 Tl. Chlorcitramalsäure mit 10 Tln. Wasser 12 Stunden lang auf 110—120° (Morawski, *J. pr.* [2] **10**, 88). Man erhitzt „Oxycitraconsäure" $O<\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2593) auf 120° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser (M., *J. pr.* [2] **11**, 437). Beim Erhitzen von „Oxycitraconsäure" mit Wasser auf 120° (M., *J. pr.* [2] **11**, 437). Aus oxycitraconsaurem Barium oder oxycitraconsaurem Blei und Wasser bei 120° (M., *J. pr.* [2] **11**, 433). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 100° unter Entwicklung saurer Dämpfe und unter Verkohlung (C.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen (C.). — Kaliumsalz. Nadeln (C.). — Silbersalz. Nadeln (C.). — $BaC_5H_6O_6$. Körnig-krystallinisch (C.). — $PbC_5H_6O_6$. Körnig (C.). — $PbC_5H_6O_6 + PbO$ (C.).

b) Derivate von α.β-Dioxy-brenzweinsäure, unbestimmt, ob sterisch zu Citraweinsäure gehörig.

α.β-Diäthoxy-brenzweinsäure $C_9H_{16}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Diäthylester (s. u.) in der Kälte durch verdünnte Kalilauge oder Salzsäure (Leighton, *Am.* **20**, 144). — Öl. — $Ag_2C_9H_{14}O_6$ und Bleisalz fast unlöslich, die übrigen Salze leicht löslich.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Citradibrombrenzweinsäurediäthylester durch Behandlung mit Natriumäthylat (etwas mehr als 2 Mol.-Gew.), neben „α-Äthoxy-citraconsäure-diäthylester" (Leighton, *Am.* **20**, 141). Aus „α-Äthoxy-citraconsäure-diäthylester" durch Natriumäthylat (L.). — Öl. Kp_{15}: 157°.

4. ***2-Methylol-butanol-(2)-disäure, β.γ-Dioxy-propan-α.β-dicarbonsäure, β.γ-Dioxy-brenzweinsäure, Itaweinsäure*** $C_5H_8O_6 = HO_2C \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Itadibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (Kekulé, *A. Spl.* **1**, 346). Durch Oxydation von Itaconsäure mit Permanganat; durch Zusatz von $CaCl_2$ und Erhitzen fällt das Calciumsalz aus (Fittig, *A.* **305**, 47). Man gibt eine Lösung von unterchloriger Säure zu einer verdünnten Lösung von itaconsaurem Natrium und dampft die erhaltene Lösung ein (Wilm, *A.* **141**, 30). Entsteht neben Oxyparaconsäure $\begin{matrix} H_2C — C(OH) \cdot CO_2H \\ OC \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2624), wenn man Chloritamalsäure $C_5H_7O_5Cl$ (S. 447) in wäßr. Lösung mit der äquimolekularen Menge Calciumcarbonat behandelt und die erhaltene Lösung kocht (Morawski, *J. pr.* [2] **11**, 451). Das Calciumsalz entsteht beim Kochen von oxyparaconsaurem Calcium mit Kalkwasser (M., *J. pr.* [2] **11**, 457). — Eine beständige Itaweinsäure scheint nicht zu existieren. Dampft man die bei der Zerlegung des Calciumsalzes erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen Sirup, in welchem Oxyparaconsäure enthalten ist (Fittig, *A.* **305**, 44). — $Ag_2C_5H_6O_6$. Reichlich löslich in Wasser (W., *A.* **141**, 36). — $CaC_5H_6O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (M., *J. pr.* [2] **11**, 452; Fittig, *A.* **305**, 47). — $BaC_5H_6O_6$. Löslich in Wasser (W., *A.* **141**, 34). — $PbC_5H_6O_6 + H_2O$. Tafeln (M., *J. pr.* [2] **11**, 454).

5. ***Dimethylol-propandisäure, α.γ-Dioxy-propan-β.β-dicarbonsäure, Bis-[oxymethyl]-malonsäure*** $C_5H_8O_6 = (HO \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

Bis-[methoxymethyl]-malonsäure $C_7H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Methylendimalonsäuretetraäthylester bei der Einw. von Monochlordimethyläther auf Natrium-Malonsäurediäthylester in Petroläther; man verseift den Ester durch Kochen mit Kalilauge (Kleber, *A.* **246**, 102). — Prismen (aus Äther). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 136—138°, bei langsamem Erhitzen bei 120° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform. — Spaltet schon unterhalb des Schmelzpunktes, sehr schnell bei 140° Kohlendioxyd und Methylalkohol ab und geht in die α-[Methoxymethyl]-acrylsäure $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ über. Das Silbersalz zersetzt sich in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Öl. Kp: 238—243° (Kleber, *A.* **246**, 102).

3. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_6$.

1. ***Hexandiol-(2.5)-disäuren, α.δ-Dioxy-butan-α.δ-dicarbonsäuren, α.α'-Dioxy-adipinsäuren*** $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive nicht spaltbare α.α'-Dioxy-adipinsäure, Meso-α.α'-dioxy-adipinsäure,*** „A-2.5-Dioxyadipinsäure" $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-adipinsäure mit Barytwasser (ROSENLEW, *B.* **37**, 2092). Beim Kochen eines bei 180—182° schmelzenden Präparates von hochschmelzender α.α'-Dibrom-adipinsäure mit Natronlauge (neben der spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure) (LE SUEUR, *Soc.* **93**, 719). — Krystalle (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F: 173° (R.), 174° (LE S., *Soc.* **93**, 723). Unlöslich in Äther, Petroläther, schwer löslich in Chloroform, Aceton, leicht in Wasser, siedendem Alkohol (LE S.). — Wird durch Cinchonidin nicht gespalten (LE S.). — Geht beim Erhitzen auf 180—190° unter 35—40 mm Druck in die Verbindung $C_{12}H_{14}O_9$ (s. u.) über (LE S.). Wird durch heiße Kaliumpermanganatlösung zu Bernsteinsäure oxydiert (LE S.). — $Ag_2C_6H_8O_6$. Krystallinisch (LE S.).

Verbindung $C_{12}H_{14}O_9$ = $HO_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH$ (?) (Ringschlüsse: O——CO, O——CO).
B. Beim Erhitzen der nicht spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure auf 180—190° unter 35—40 mm Druck (LE S., *Soc.* **93**, 724). — Glasige Masse. Zersetzt sich oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol. — Beim Kochen mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht das Diamid der nicht spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure neben dem Ammoniumsalz dieser Säure.

Dimethylester der nicht spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure $C_8H_{14}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der nicht spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure und Methyljodid in Benzol auf dem Wasserbade (LE S., *Soc.* **93**, 723). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 89°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Alkohol, Wasser, schwer in Benzol, Chloroform.

Diamid $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dimethylester der nicht spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure und konz. wäßr. Ammoniak (LE S., *Soc.* **93**, 724). Beim Kochen der Verbindung $C_{12}H_{14}O_9$ (s. o.) mit konz. wäßr. Ammoniak (LE S., *Soc.* **93**, 723). — Tafeln (aus Wasser). F: 242° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

b) ***Inaktive spaltbare α.α'-Dioxy-adipinsäure, racemische α.α'-Dioxy-adipinsäure,*** „B-2.5-Dioxyadipinsäure" $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der niedrigschmelzenden α.α'-Dibrom-adipinsäure mit Barytwasser (ROSENLEW, *B.* **37**, 2092). Beim Kochen eines bei 180—182° schmelzenden Präparates von hochschmelzender α.α'-Dibrom-adipinsäure mit Natronlauge (neben der nicht spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure) (LE SUEUR, *Soc.* **93**, 719). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser). Tafeln (aus Aceton + Chloroform). F: 146° (LE S.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in siedendem Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol (LE S.). Ist in Wasser schwerer (R.) und in Aceton leichter löslich (LE S.) als die nicht spaltbare α.α'-Dioxy-adipinsäure. — Läßt sich mittels Cinchonidins in die optisch aktiven Komponenten spalten (LE S.). — Gibt beim Erhitzen auf 160—170° unter 25—30 mm Druck das Dilacton $O\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot O$ (Ringschlüsse: O—CH, CH—O) (Syst. No. 2760) (LE S.). Wird durch heiße Kaliumpermanganatlösung zu Bernsteinsäure oxydiert (LE S.). — $Ag_2C_6H_8O_6$. Krystallinisch (LE S.).

Diamid $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dilacton $C_6H_6O_4$ der spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure (Syst. No. 2760) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 120° (LE S., *Soc.* **93**, 720). — Tafeln (aus 92%igem Alkohol). F: 177° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Aceton, Chloroform.

c) ***Rechtsdrehende α.α'-Dioxy-adipinsäure, d-α.α'-Dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Cinchonidin mit einer wäßr. Lösung der spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure, krystallisiert das sich abscheidende Salz bis zum konstanten Drehungsvermögen aus Wasser um und zerlegt es mit Ammoniak (LE SUEUR, *Soc.* **93**, 721). — Nadeln (aus Aceton + Chloroform). F: 157° (Zers.). Unlöslich in Äther, Petroläther, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aceton. $[\alpha]_D^{15}$: +3,8° (0,9866 g in 16 ccm der wäßr. Lösung). Ist in ammoniakalischer Lösung linksdrehend.

2. ***Hexandiol-(3.4)-disäure, β.γ-Dioxy-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril entsteht, wenn man das aus Erythritdichlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (Bd. I. S. 479) und Kaliumhydroxyd erhältliche Anhydrid des Erythrits $CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2$ (mit je einer O-Brücke zwischen CH_2 und CH) (Syst. No. 2669) mit wasserfreier Blausäure auf 50—55° erhitzt; man verseift mit Kalilauge (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1094). — *Darst.* Man erhitzt Erythritdichlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ mit KCN und 80%igem Alkohol (5 Tle. auf 1 Tl. $C_4H_8O_2Cl_2$) 4—6 Tage im geschlossenen Rohr auf 100°, nimmt den Rohrinhalt mit Alkohol auf, filtriert von KCl ab und kocht das Filtrat mit Kalilauge bis zur Beendigung der NH_3-Entwicklung. Man verdunstet den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, säuert die Lösung mit Essigsäure an und fällt fraktioniert mit Bleiacetat. Die ersten gefärbten Niederschläge verwirft man. Die späteren farblosen Fällungen zerlegt man in Wasser durch H_2S; man dampft die Lösung bei 40° zum Sirup ein, nimmt diesen mit Alkohol auf, filtriert von ungelöst bleibenden Verunreinigungen ab und dampft die alkoholische Lösung ein (P., Ж. 18, 428). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (P., Ж. 18, 429), leicht in Alkohol, schwer in Äther (P., *B.* 17, 1094; Ж. 18, 429). Optisch inaktiv (P., *B.* 17, 1095; Ж. 18, 431). — Zersetzt sich beim Erhitzen (P., Ж. 18, 429). Wird durch Penicillium glaucum nicht verändert (P., Ж. 18, 431). Beim Erhitzen mit Wasser auf 160—170° entsteht eine isomere Säure, deren saures Kaliumsalz schwer löslich ist (P., Ж. 18, 431).

$KC_6H_9O_6$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser (P., Ж. 18, 429). — $CdC_6H_8O_6 + 4H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (P., Ж. 18, 430). — $PbC_6H_8O_6 + 2H_2O$. Pulver. Unlöslich in Wasser (P., Ж. 18, 430).

Dinitril $C_6H_8O_2N_2 = NC\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Siehe oben bei der Säure (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1094). — Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

3. ***Dioxy-adipinsäure*** von Limpricht $C_6H_{10}O_6$, vielleicht $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Behandelt man $\Delta^{\beta.\gamma}$-Dihydromuconsäure in wäßr. Lösung mit Brom, so entsteht neben Bromdihydromuconsäure eine (nicht rein erhaltene) Dibromadipinsäure; diese liefert bei der Behandlung mit Silberoxyd eine Dioxyadipinsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 267). — Sirup. Löslich in Weingeist und Äther. — $BaC_6H_8O_6 + 4H_2O$. Zerfließliches Krystallpulver.

4. ***x.x-Dioxy-adipinsäure*** von Gal, Gay-Lussac (Adipoweinsäure) $C_6H_{10}O_6$. *B.* Aus x.x-Dibrom-adipinsäure (Bd. II, S. 655) und Wasser bei 150° (GAL, GAY-LUSSAC, *C. r.* 70, 1175; *A.* 155, 249). — Blätter. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther; viel leichter in siedendem als in kaltem Wasser. Optisch inaktiv. Das saure Kaliumsalz ist schwer löslich.

5. ***2-Methylsäure-pentandiol-(4.5)-säure-(1), γ.δ-Dioxy-butan-α.α-dicarbonsäure, [β.γ-Dioxy-propyl]-malonsäure*** $C_6H_{10}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von [β.γ-Dibrom-propyl]-malonsäure mit Barytwasser oder mit Silberoxyd (FITTIG, HJELT, *A.* 216, 58). — Die aus ihren Salzen in Freiheit gesetzte Säure bleibt in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, geht aber beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in eine Lactonsäure über, die mit Barytwasser das Salz der zweibasischen Säure zurückliefert. — $Ag_2C_6H_8O_6$. Flockiger Niederschlag. — $BaC_6H_8O_6$. Amorph. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diamid $C_6H_{12}O_4N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoholischem Ammoniak auf Oxy-valerolacton-carbonsäureäthylester

$$\begin{array}{l}\quad\;\; CH_2 - CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\end{array}$$

(Syst. No. 2624) (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* 34, 1979). Beim Erhitzen von [β.γ-Dioxy-propyl]-malonsäure-dilacton

$$\begin{array}{l} O\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array}$$

(Syst. No. 2760) mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100° (LEUCHS, SPLETTSTÖSSER, *B.* 40, 308). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 168—169° (korr.) (LEU., SP.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (LEU., SP.). — Gibt mit Brom in Eisessig das Brom-oxy-valerolacton-carbonsäureamid

$$\begin{array}{l}\quad\;\; CH_2 - CBr\cdot CO\cdot NH_2 \\ HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\end{array}$$

(Syst. No. 2624) (W. T., *B.* 37, 4542).

6. ***2.3-Dimethyl-butandiol-(2.3)-disäure, β.γ-Dioxy-butan-β.γ-dicarbonsäure*** $C_6H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***2.3-Dimethyl-butandiol-(2.3)-disäure vom Schmelzpunkt 178—179°,*** in der Literatur als ***Dimethyltraubensäure*** und als ***Dimethylweinsäure*** beschrieben, $C_6H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Zink auf Brenztraubensäure in absolutem Alkohol, neben Milchsäure (Böttinger, *A.* **188**, 315; *B.* **25**, 397). Das Dinitril (s. u.) entsteht aus Diacetyl mittels einer etwa 18%igen wäßr. Lösung von Blausäure; man läßt das Nitril 24 Stunden lang mit höchst konz. Salzsäure stehen, erwärmt dann kurze Zeit am Kühler und verdunstet zur Trockne (Fittig, Daimler, Keller, *A.* **249**, 208, 209; vgl. Böttinger, *B.* **25**, 397). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O (F., D., K., *A.* **249**, 211). Schmilzt wasserfrei bei 178—179° (Zers.) (F., D., K., *A.* **249**, 211; B., *B.* **25**, 398). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (F., D., K.).

$KC_6H_9O_6$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., *A.* **188**, 319), unlöslich in Alkohol (F., D., K., *A.* **249**, 212). — $K_2C_6H_8O_6$. Nadeln (B., *A.* **188**, 319). — $CaC_6H_8O_6 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser und in Essigsäure (F., D., K., *A.* **249**, 212). — $BaC_6H_8O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure (F., D., K., *A.* **249**, 213). — $BaC_6H_8O_6 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (B.).

Dinitril, Diacetyl-bis-cyanhydrin $C_6H_8O_2N_2 = NC \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Bei 24-stündigem Stehen von Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ mit einer etwa 18%igen wäßr. Lösung von Blausäure in gelinder Wärme (Fittig, Daimler, Keller, *A.* **249**, 208). — Nadeln. Schmilzt gegen 110° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich oder unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. — Wird beim Erwärmen mit Wasser unterhalb 100° in Diacetyl und Blausäure gespalten. Gibt mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Dimethyltraubensäure.

b) ***Derivate der 2.3-Dimethyl-butandiol-(2.3)-disäure, von denen es ungewiß ist, ob sie sterisch zu der unter*** a) ***beschriebenen oder zur diastereoisomeren Säure gehören.***

$2^1.2^1.3^1.3^1$-Tetrachlor-2.3-dimethyl-butandiol-(2.3)-diamid, α.α.δ.δ-Tetrachlor-β.γ-dioxy-butan-β.γ-dicarbonsäure-diamid $C_6H_8O_4N_2Cl_4 = H_2N \cdot CO \cdot C(CHCl_2)(OH) \cdot C(CHCl_2)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dinitril (s. u.) in Eisessig mittels konz. Schwefelsäure (Levy, Witte, *A.* **254**, 105). — Nädelchen (aus Chloroform). F: 183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Wird von konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 110° in das Imid $\begin{matrix} CHCl_2 \cdot C(OH) — C(OH) \cdot CHCl_2 \\ CO \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3241) übergeführt.

$2^1.2^1.3^1.3^1$-Tetrachlor-2.3-dimethyl-butandiol-(2.3)-dinitril, α.α.δ.δ-Tetrachlor-β.γ-dioxy-β.γ-dicyan-butan, symm. Tetrachlordiacetyl-bis-cyanhydrin $C_6H_4O_2N_2Cl_4 = NC \cdot C(CHCl_2)(OH) \cdot C(CHCl_2)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus symm. Tetrachlordiacetyl $CHCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CHCl_2$ und wasserfreier oder sehr konz. Blausäure bei 30—40° (Levy, Witte, *A.* **254**, 98). — Warzen (aus Äther + Ligroin). Schmilzt nach vorangehendem Erweichen bei 135—137° unter Bildung von Tetrachlordiacetyl. Leicht löslich in Äther, Wasser und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser unterhalb 100° in Blausäure und Tetrachlordiacetyl. Gibt mit konz. Schwefelsäure in kaltem Eisessig Tetrachlordioxybutandicarbonsäurediamid (s. o.), in siedendem Eisessig das Imid $\begin{matrix} CHCl_2 \cdot C(OH) —— C(OH) \cdot CHCl_2 \\ CO \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3241). Dieses entsteht auch beim Erhitzen des Dinitrils mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°.

Diacetylderivat des $2^1.2^1.3^1.3^1$-Tetrachlor-2.3-dimethyl-butandiol-(2.3)-dinitrils $C_{10}H_8O_4N_2Cl_4 = NC \cdot C(CHCl_2)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CHCl_2)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem Dinitril (s. o.) und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (L., W., *A.* **254**, 101). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol.

$2^1.3^1$-Dibrom-2.3-dimethyl-butandiol-(2.3)-dinitril, α.δ-Dibrom-β.γ-dioxy-β.γ-dicyan-butan, symm. Dibromdiacetyl-bis-cyanhydrin $C_6H_6O_2N_2Br_2 = NC \cdot C(CH_2Br)(OH) \cdot C(CH_2Br)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus symm. Dibromdiacetyl $CH_2Br \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2Br$ und einer etwa 30%igen Blausäurelösung (Keller, Maas, *C.* **1898** I, 24). — Krystalle (aus Äther). F: 177° (Zers.).

4. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_6$.

1. ***2.2-Dimethyl-pentandiol-(3.4)-disäure, α'.β-Dioxy-α.α-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure

HO·CH——C(CH$_3$)$_2$ / HO$_2$C·CH·O·CO (Syst. No. 2624) entsteht beim Erhitzen von α.α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigsäureester mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140°. Beim Kochen der Lactonsäure mit Barytwasser erhält man das Bariumsalz der Dioxydimethylglutarsäure (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 140). — Die freie Säure ist nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie aus dem Bariumsalz mittels Salzsäure abzuscheiden, erhält man die zugehörige Lactonsäure. — $BaC_7H_{10}O_6$. Krystallinisch. Schwer löslich.

2. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentandiol-(1.2)-säure-(5), [α.β-Dioxy-isopropyl]-bernsteinsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = OH·CH$_2$·C(OH)(CH$_3$)·CH(CO$_2$H)·CH$_2$·CO$_2$H. *B.* Das Dilacton CH$_2$·C(CH$_3$)·CH·CH$_2$·CO·O / O————CO (Syst. No. 2760) wird erhalten, wenn man Brom-isoterebinsäure CH$_2$·CBr(CH$_3$)·CH·CH$_2$·CO$_2$H / O————CO (Syst. No. 2619) mit Natronlauge stehen läßt und die angesäuerte Lösung ausäthert; beim Kochen des Dilactons mit Basen entstehen die Salze der Dioxyisopropylbernsteinsäure (FITTIG, PETKOW, *A.* **304**, 227, 229). — $Ag_2C_7H_{10}O_6$. Flockiger Niederschlag. — $CaC_7H_{10}O_6 + 1^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_7H_{10}O_6 + H_2O$. Undeutlich krystallisiert. Leicht löslich in Wasser.

3. ***2-Methylol-3-methylsäure-pentanol-(1)-säure-(5), [β.β′-Dioxy-isopropyl]-bernsteinsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = (HO·CH$_2$)$_2$CH·CH(CO$_2$H)·CH$_2$·CO$_2$H. *B.* Das Bariumsalz entsteht durch Kochen von Oxyisoterebinsäure CH$_2$·CH(CH$_2$·OH)·CH·CH$_2$·CO$_2$H / O————CO (?) (Syst. No. 2624) mit Barytwasser (FITTIG, FRIEDMANN, *A.* **330**, 319). — $BaC_7H_{10}O_6 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Liefert beim Zersetzen durch Säuren wieder Oxyisoterebinsäure.

4. ***2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4)-disäure, α.α′-Dioxy-α.α′-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = HO$_2$C·C(CH$_3$)(OH)·CH$_2$·C(CH$_3$)(OH)·CO$_2$H. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen der bei 189—190° schmelzenden Lactonsäure CH$_3$·C(CO$_2$H)·CH$_2$·C(OH)·CH$_3$ / O————CO (Syst. No. 2624) in Wasser mit Ätzbaryt (FITTIG, *A.* **353**, 16). In analoger Weise entsteht mit Ätzkalk das Calciumsalz (F.). — Die Dioxydimethylglutarsäure ist in freiem Zustande unbeständig (F., *A.* **353**, 5). Bei der Zerlegung der Salze in Wasser mittels Salzsäure erhält man die bei 189—190° schmelzende Lactonsäure zurück (F., *A.* **353**, 16). — $CaC_7H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser.) Löslich in heißem Wasser. — $BaC_7H_{10}O_6$. Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

Dinitril, Acetylaceton-bis-cyanhydrin $C_7H_{10}O_2N_2$ = NC·C(CH$_3$)(OH)·CH$_2$·C(CH$_3$)(OH)·CN. *B.* Man gibt zu 26 g Kaliumcyanid in wenig Wasser 20 g Acetylaceton und dann 40 g Salzsäure (D: 1,19) (ZELINSKY, *B.* **24**, 4007) unter Kühlung durch eine Kältemischung (FITTIG, *A.* **353**, 13). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 134—136° (Zers.) (Z.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol (Z.). — Gibt mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur die bei 189—190° schmelzende Lactonsäure CH$_3$·C(CO$_2$H)·CH$_2$·C(OH)·CH$_3$ / O————CO (Syst. No. 2624) (Z., *B.* **24**, 4008; vgl. F., *A.* **353**, 3, 13).

5. ***3.3-Dimethyl-pentandiol-(2.4)-disäure, α.α′-Dioxy-β.β-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = HO$_2$C·CH(OH)·C(CH$_3$)$_2$·CH(OH)·CO$_2$H. *B.* Das Silbersalz entsteht beim Hinzufügen von Silbernitrat zu einer warmen neutralen Lösung der Lactonsäure HO·CH·C(CH$_3$)$_2$·CH·CO$_2$H / CO————O (Syst. No. 2624) (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 757). — Die freie Säure ist nicht bekannt. — $Ag_2C_7H_{10}O_6$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

5. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_6$.

1. ***Octandiol-(2.7)-disäure, α.α′-Dioxy-korksäure, Suberoweinsäure*** $C_8H_{14}O_6$ = HO$_2$C·CH(OH)·[CH$_2$]$_4$·CH(OH)·CO$_2$H. *B.* Aus α.α′-Dibrom-korksäure und Kalilauge (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* **155**, 251). Beim Kochen von α.α′-Dibrom-korksäure mit Barytwasser (BAEYER, H. v. LIEBIG, *B.* **31**, 2106). Der Diäthylester entsteht neben viel Diäthoxykorksäurediäthylester aus α.α′-Dibrom-korksäure und Natriumäthylat (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 665). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser). F: 168° (B., H. v. L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (B., H. v. L.). — Liefert bei der Einw. von Bleidi-

oxyd den Doppelaldehyd der Adipinsäure bzw. dessen Anhydroprodukt, den Aldehyd $\begin{matrix} H_2C-CH \\ H_2C-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CHO$ (B., H. v. L.). — $Ag_2C_8H_{12}O_6$ (B., H. v. L.).

α.α'-Diäthoxy-korksäure $C_{12}H_{22}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α.α'-Dibrom-korksäure mit alkoholischer Kalilauge, neben α.α'-Dioxy-korksäure (HELL, REMPEL, *B.* **18**, 819). Entsteht neben α.α'-Dioxy-korksäure, wenn man Natriumäthylat auf α.α'-Dibrom-korksäure-diäthylester in alkoholisch-ätherischer Lösung einwirken läßt und das Reaktionsprodukt verseift (W., *B.* **28**, 665). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in konz. Salzlösungen (H., R.). — $Ag_2C_{12}H_{20}O_6$. Niederschlag (H., R.).

2. ***2-Methyl-4-methylsäure-hexandiol-(2.4)-säure-(1), α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-äthyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Kochen der zugehörigen Lactonsäure $C_8H_{12}O_5$ (Syst. No. 2624) in wäßr. Lösung mit Calciumhydroxyd (FITTIG, *A.* **353**, 33). — Die freie Säure ist nicht bekannt. Beim Zerlegen des Calciumsalzes mit Salzsäure erhält man die Lactonsäure $C_8H_{12}O_5$ zurück. — $Ag_2C_8H_{12}O_6$. Tafelförmige Krystalle (aus Wasser). — $CaC_8H_{12}O_6 + 6H_2O$. Nadeln. Etwas leichter in kaltem als in heißem Wasser löslich.

Dinitril, Propionylaceton-bis-cyanhydrin $C_8H_{12}O_2N_2 = NC\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Man gibt zu einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid unter Kühlung durch ein Eis-Kochsalz-Gemisch Propionylaceton und dann konz. Salzsäure (FITTIG, *A.* **353**, 24). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 145° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, leicht löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Bei der Einw. von konz. Salzsäure entstehen das Lactonitril und die Lactonsäure $C_8H_{12}O_5$ (Syst. No. 2624) der Dioxymethyläthylglutarsäure.

3. ***2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5)-disäuren, α.α'-Dioxy-α.α'-dimethyl-adipinsäuren*** $C_8H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende Form $C_8H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form (s. u.) und dem Dilacton $O\cdot OC\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2760), wenn man zu Acetonylaceton in wenig Wasser eine wäßr. Lösung von Kaliumcyanid (etwas mehr als zwei Mol.-Gew.) unter Kühlung durch eine Kältemischung gibt, die zur Umsetzung mit dem Kaliumcyanid erforderliche Menge konz. Salzsäure zutropfen läßt und das erhaltene Dinitril in ätherischer Lösung durch ein Gemisch von konz. Salzsäure und Äther in einer Kältemischung verseift. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der ätherischen Lösung die hochschmelzende Form aus (FITTIG, *A.* **353**, 52; vgl. ZELINSKY, ISSAJEW, *B.* **29**, 819). — Prismen. F: 212° (Z., I.). Fängt bei 200—202° an zu erweichen, schmilzt bei 206—208° (Zers.) (F., *A.* **353**, 55). 100 g Wasser lösen bei 17° 2,2 g Säure (Z., I.). Sehr wenig löslich in siedendem Äther und Alkohol (Z., I.), sowie in Chloroform (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $3,17\cdot 10^{-4}$ (Z., I.). — Wird beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure nicht verändert (F., *A.* **353**, 57). Spaltet beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck Wasser ab und geht in die bei 139° bis 140° schmelzende Lactonsäure $HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2624) und das Dilacton $O\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2760) über (F., *A.* **353**, 57). — $Ag_2C_8H_{12}O_6$. Niederschlag (F.). — $CaC_8H_{12}O_6 + 6H_2O$. Nadeln. 1 g Salz löst sich in 340 g siedendem Wasser und in 2400 g kaltem Wasser (F.). — $BaC_8H_{12}O_6 + 5H_2O$. Krystalle (F.).

b) Niedrigschmelzende Form, Iso-α.α'-dioxy-α.α'-dimethyl-adipinsäure $C_8H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Siehe oben bei der hochschmelzenden Form. — Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 175° zu erweichen, schmilzt bei 189° (Zers.) (FITTIG, *A.* **353**, 59). Ist in Wasser und in Äther leichter löslich als die hochschmelzende Form (F.). — Geht beim Erhitzen in die bei 153° schmelzende Lactonsäure $HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2624) und das Dilacton $O\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2760) über (F., *A.* **353**, 61). Wird beim Kochen mit Wasser oder besser mit salzsäurehaltigem Wasser in die hochschmelzende Form umgelagert (F., *A.* **353**, 61). Gibt mit einem Gemisch von Äther und konz. Salzsäure das

Dilacton neben geringen Mengen der hochschmelzenden Dioxydimethyladipinsäure (F., *A.* **353**, 61). — $CaC_8H_{12}O_6 + 5H_2O$. Krystallinisch (F.). — $BaC_8H_{12}O_6 + 5H_2O$. Nadeln (F.).

4. ***2-Methyl-3-äthylsäure-pentandiol-(1.2)-säure-(5), Oxydiaterpenylsäure*** $C_8H_{14}O_6$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen der (durch Oxydation von Carvon erhältlichen) Oxyterpenylsäure

$HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ (Syst. No. 2624) oder ihres Lactons $OC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ / $O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) - O$ (Syst. No. 2760) mit Kalilauge (Best, *B.* **27**, 1220; Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2148). — Bei dem Versuche, die Säure aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure abzuscheiden, erhält man die Oxyterpenylsäure (B.). — $Ag_2C_8H_{12}O_6$. Niederschlag (B.).

5. ***2.2-Dimethyl-4-methylsäure-pentandiol-(1.3)-säure-(5)*** $C_8H_{14}O_6$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Calciumsalz entsteht, wenn man die aus Dimethylpropanolal und Malonsäure in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak erhältliche Lactonsäure $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot O$ (Syst. No. 2624) in wäßr. Lösung mit Calciumcarbonat kocht (Silberstein, *M.* **25**, 16). — Die freie Säure ist nicht bekannt. — $CaC_8H_{12}O_6$. Nadeln.

6. ***2.3.4-Trimethyl-pentandiol-(2.4)-disäure, α.α'-Dioxy-α.β.α'-trimethyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_6$ = $HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der Lactonsäure $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO \cdot O$ (Syst. No. 2624) bei mehrtägigem Stehen des entsprechenden Dinitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure (Zelinsky, Tschugajew, *B.* **28**, 2941). Beim Umkrystallisieren dieser Lactonsäure aus wasserhaltigem Essigester und Ligroin (Z., T.). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 83—84°. — Geht bei 3-monatigem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum vollständig in die Lactonsäure $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO \cdot O$ über. Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck das Dilacton $O \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot O$ (Syst. No. 2760).

Dinitril $C_8H_{12}O_2N_2$ = $NC \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid 1 Mol.-Gew. 3-Methyl-pentandion-(2.4) (Bd. I, S. 791) und dann unter Kühlung die berechnete Menge Salzsäure (D: 1,19) (Z., Tsch., *B.* **28**, 2940). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei 124—125° unter geringer Zersetzung.

6. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_6$.

1. ***2-Methyl-4-methylsäure-heptandiol-(2.4)-säure-(1), α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-propyl-glutarsäure*** $C_9H_{16}O_6$ = $HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Dinitril, Butyrylaceton-bis-cyanhydrin $C_9H_{14}O_2N_2$ = $NC \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Man erhält das Dikaliumsalz des Dinitrils aus Butyrylaceton und Kaliumcyanid in wenig Wasser unter Kühlung durch ein Eis-Kochsalz-Gemisch; man zerlegt das Dikaliumsalz in wenig Wasser durch Kohlensäure unter Kühlung durch eine Kältemischung (Fittig, *A.* **353**, 36). — Krystalle (aus Äther). F: 137° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. — Wird durch konz. Salzsäure zum Lactonnitril $C_9H_{13}O_3N$ der Dioxymethylpropylglutarsäure (Syst. No. 2624) verseift. — $K_2C_9H_{12}O_2N_2$. Blättchen.

2. ***2.4-Dimethyl-3-äthyl-pentandiol-(2.4)-disäuren, α.α'-Dioxy-α.α'-dimethyl-β-äthyl-glutarsäuren*** $C_9H_{16}O_6$ = $HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Dem hochschmelzenden Dinitril entsprechende α.α'-Dioxy-α.α'-dimethyl-β-äthyl-glutarsäure $C_9H_{16}O_6$ = $HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht, wenn man die aus dem hochschmelzenden Dinitril (s. u.) erhältliche Lactonsäure $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO \cdot O$ (Syst. No. 2624) mit Barytwasser kocht (Fittig, *A.* **353**, 47). In analoger Weise gewinnt man mit Kalkwasser das Calciumsalz. — Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie aus den Salzen abzuscheiden, erhält man die Lactonsäure zurück. — $CaC_9H_{14}O_6$. Weiß. Leicht

löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_9H_{14}O_6$. Weiß. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dinitril, hochschmelzendes *a.a'*-**Dioxy**-*a.a'*-**dimethyl**-*β*-**äthyl-glutarsäure-dinitril** $C_9H_{14}O_2N_2$ = $NC\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Entsteht neben dem diastereoisomeren niedrigschmelzenden Dinitril, wenn man eine auf —10° abgekühlte Lösung von 16 g Kaliumcyanid in der $1^1/_2$-fachen Menge Wasser mit 15 g Äthyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794) schüttelt und das Reaktionsprodukt mit 25 g konz. Salzsäure bei höchstens —2° zersetzt. Bei der Krystallisation des Dinitril-Gemisches aus absolutem Äther scheidet sich zuerst das hochschmelzende Dinitril in Tafeln aus. Die ätherische Mutterlauge liefert beim Konzentrieren ein Gemenge von hochschmelzendem und niedrigschmelzendem Dinitril (Tafeln und Nadeln), das durch Auslesen getrennt wird (FITTIG, *A.* **353**, 39). — Tafeln (aus Äther). F: 139° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser; in der Siedehitze löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Gelbfärbung und Entwicklung von Blausäure. Gibt mit konz. Salzsäure neben geringen Mengen der bei 140° schmelzenden Lactonsäure $HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2624) das (bei 109° schmelzende) Nitril dieser Säure.

b) Die dem niedrigschmelzenden Dinitril entsprechende *a.a'*-Dioxy-*a.a'*-dimethyl-*β*-äthyl-glutarsäure $C_9H_{16}O_6$ = $HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$ ist als solche nicht erhalten worden.

Dinitril, niedrigschmelzendes *a.a'*-**Dioxy**-*a.a'*-**dimethyl**-*β*-**äthyl-glutarsäure-dinitril** $C_9H_{14}O_2N_2$ = $NC\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Siehe oben bei dem hochschmelzenden Dinitril. — Nadeln. F: 124° (Zers.) (FITTIG, *A.* **353**, 41). Ist in Äther leichter löslich als das hochschmelzende Dinitril. Löslich in kaltem Chloroform. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Gelbfärbung und Entwicklung von Blausäure. Gibt mit konz. Salzsäure in einer Kältemischung das bei 72° schmelzende Nitril $NC\cdot C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2624) und das diesem entsprechende Amid (F., *A.* **353**, 44, 48).

7. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_6$.

1. ***Decandiol-(2.9)-disäure, a.a'-Dioxy-sebacinsäure*** $C_{10}H_{18}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von *a.a'*-Dibrom-sebacinsäure mit Wasser und Silberoxyd (CLAUS, STEINKAULER, *B.* **20**, 2888). Beim Kochen von *a.a'*-dibrom-sebacinsaurem Natrium mit Wasser (WEGER, *B.* **27**, 1215). Man neutralisiert *a.a'*-Dibrom-sebacinsäure mit wäßr. Natronlauge, kocht und setzt das Neutralisieren und Kochen fort, bis die Lösung beim Kochen nicht mehr sauer wird (LE SUEUR, *Soc.* **91**, 1367). Beim 3-stündigen Kochen von *a.a'*-Dibrom-sebacinsäure mit überschüssigem Barytwasser (BAEYER, *B.* **30**, 1962). Aus *a.a'*-Diamino-sebacinsäure und salpetriger Säure (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 106). — Krystalle (aus Essigester + Chloroform). F: 124° (W.), 125—127° (LE SU.), 130° (C., ST.). Äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, wenig in Äther; unlöslich in Benzol und Chloroform (C., ST.), sowie in Petroläther (W.). — Gibt beim Erhitzen auf 230° unter Abspaltung von Kohlenoxyd Korksäuredialdehyd (LE SU.). Beim Kochen von Dioxysebacinsäure mit Salpetersäure (D: 1,3) entstehen Oxalsäure und Adipinsäure (W.). Dioxysebacinsaures Barium gibt mit Bleidioxyd im strömenden Wasserdampf Korksäuredialdehyd (B.). Kocht man Dioxysebacinsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man ein öliges Diacetat $HO_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_6\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, das beim Erhitzen auf 250° unter Entwicklung von Kohlenoxyd in den Korksäuredialdehyd übergeht (LE SU.). — $Na_2C_{10}H_{16}O_6$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (C., ST.). — $BaC_{10}H_{16}O_6$. Körnig (NEU., NEI.).

2. ***2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptandiol-(3.6)-säure-(7), a.a'-Dioxy-a-methyl-a'-isopropyl-adipinsäure*** $C_{10}H_{18}O_6$ = $HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$.

a) Aktive Form $C_{10}H_{18}O_6$ = $HO_2C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Neben der inaktiven Form (S. 540) bei der Oxydation des p-Menthantriols-(1.2.4) $\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CH(OH)-CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>C<\frac{CH(CH_3)_2}{OH}$ (Syst. No. 575) aus Terpinenol-(4) (aus Majoran- oder Cardamomenöl) in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (WALLACH, BÖDECKER, *B.* **40**, 597; WALLACH, *A.* **356**, 211; **362**, 266). — F: 205—206° (W., B.; W.). — Liefert bei der Destillation das aktive, bei 63—64° schmelzende Dilacton $C_{10}H_{14}O_4$ (Syst. No. 2760) (W., *A.* **356**, 212; **362**, 267). Dasselbe Dilacton entsteht neben dem inaktiven, bei 72—73°

schmelzenden Dilacton $C_{10}H_{14}O_4$ (Syst. No. 2760) beim Erhitzen der Säure mit Mineralsäuren, am besten mit mäßig konz. Salzsäure (W., *A.* **356**, 212; **362**, 267). Die Dioxymethylisopropyladipinsäure geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser und ω.ω-Dimethyl-acetonylaceton (Bd. I, S. 796) über (W., *A.* **362**, 263).

b) Inaktive Form $C_{10}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Neben der aktiven Form (S. 539) bei der Oxydation des p-Menthantriols-(1.2.4) aus Terpinenol-(4) (aus Majoran- oder Cardamomenöl) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (W., B., *B.* **40**, 597; W., *A.* **356**, 211; **362**, 267). Neben einem Alkohol $C_{10}H_{20}O_4$ (Syst. No. 590) bei der Oxydation des gewöhnlichen Terpinens (Syst. No. 457) mit kalter alkalischer Kaliumpermanganatlösung (als Oxydationsprodukt des darin enthaltenen α-Terpinens) (W., *A.* **362**, 298). Man gibt zu einem gut gekühlten Gemisch von 6,5 g Kaliumcyanid und 5 g ω.ω-Dimethyl-acetonylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ tropfenweise 10 ccm konz. Salzsäure, läßt zwei Tage stehen, fügt weitere 10 ccm konz. Salzsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade; das hierbei entstehende Dilacton vom Schmelzpunkt 72—73° kocht man mit Alkali (W., *A.* **362**, 268). — F: 188—189° (W., B.; W.). — Geht bei der Destillation für sich oder beim Erhitzen mit Säuren in das inaktive, bei 72—73° schmelzende Dilacton $C_{10}H_{14}O_4$ (Syst. No. 2760) über (W., *A.* **356**, 213; **362**, 267). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ω.ω-Dimethyl-acetonylaceton (W., *A.* **362**, 266).

3. ***2.2.5.5-Tetramethyl-hexandiol-(3.4)-disäure, β.β'-Dioxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-adipinsäure*** $C_{10}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation der β.ε-Dimethyl-γ-hexylen-β.ε-dicarbonsäure (Bd. II, S. 800) mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (BONE, HENSTOCK, *Soc.* **83**, 1386). — F: 129—130°.

8. **3-Methylsäure-decandiol-(3.4)-säure-(1), Hexylitaweinsäure** $C_{11}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen einer wäßr. Lösung von hexyloxyparaconsaurem Barium (Syst. No. 2624) mit Barytwasser (FITTIG, *A.* **331**, 115). — $CaC_{11}H_{18}O_6$. Amorph. Etwas löslich in heißem Wasser. — $BaC_{11}H_{18}O_6$. Sehr wenig löslich in Wasser.

9. **3.3.6.6-Tetramethyl-octandiol-(2.7)-disäure, α.α'-Dioxy-β.β.β'.β'-tetramethyl-korksäure** $C_{12}H_{22}O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-β.β.β'.β'-tetramethyl-korksäure mit methylalkoholischer Kalilauge (WOOD, *Soc.* **89**, 607). — F: 210° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Wasser und Äther. — $CaC_{12}H_{20}O_6 + 4H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Butendioldisäuren, α.β-Dioxy-äthylen-α.β-dicarbonsäuren $C_4H_4O_6 = HO_2C \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***α-Form,*** vielleicht ***Dioxymaleinsäure*** $C_4H_4O_6 = HO_2C \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht eine heiß gesättigte, wäßr. Lösung von 250 g Weinsäure mit 1 g Eisenpulver (ferrum reductum), bis Lösung erfolgt, kühlt die filtrierte Lösung auf 0° ab, fügt allmählich 20 Vol. Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis die Lösung 2—3 Minuten lang dunkelgrün bleibt, bringt sie dann in ein Kältegemisch und gibt allmählich rauchende Schwefelsäure ($^1/_{10}$ des Gesamtvolums der vorhandenen Lösung) hinzu; man läßt bei 0° stehen und filtriert nach einigen Tagen die ausgeschiedenen Krystalle ab (FENTON, *Soc.* **65**, 901; vgl. FENTON, *Soc.* **87**, 811). Man gibt 50 g Weinsäure in 20 ccm Wasser unter Nachspülen mit 10 ccm Wasser zu einer Lösung von 1 g Ferrosulfat und 1,2 g Seignettesalz in 20 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab, fügt langsam innerhalb 80 Minuten 320 ccm 3,5%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und läßt 2 Stunden in der Kälte stehen; man versetzt dann die Lösung bei —10° mit 38 ccm rauchender Schwefelsäure und filtriert nach dreitägigem Stehen bei 0° die ausgeschiedenen Krystalle ab (NEF, *A.* **357**, 291).

Platten mit 2 Mol. Wasser. Wird beim Trocknen im Vakuum bei 80—90° im Wasserstoffstrom wasserfrei (F., *Soc.* **65**, 904). Die durch Erwärmen oder durch Stehen im Vakuum über Schwefelsäure entwässerte Substanz ist ein amorphes weißes Pulver und zersetzt sich gegen 155°, ohne zu schmelzen (F., *Soc.* **65**, 902). Die wasserfreie Säure gibt mit Wasser die wasserhaltigen Platten (F., *Soc.* **69**, 560). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Äther

und Essigsäure, leichter in Alkohol und Methylalkohol (F., *Soc.* **65**, 902). Elektrische Leitfähigkeit: SKINNER, *Soc.* **73**, 483. — Die wasserfreie Säure wird durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung teilweise in die Dioxyfumarsäure (s. u.) umgelagert (F., *Soc.* **69**, 558). Dioxymaleinsäure zerfällt in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 50—60° sehr schnell und vollständig in Kohlendioxyd und Glykolaldehyd (F., *Soc.* **65**, 902; **67**, 774). Die wasserfreie Dioxymaleinsäure wird beim Kochen mit absolutem Alkohol oder trocknem Benzol nicht verändert, zersetzt sich aber auf Zugabe von einigen Tropfen Wasser zu den siedenden Lösungen unter Entwicklung von Kohlendioxyd (F., *Soc.* **67**, 774). Die wasserhaltige Dioxymaleinsäure gibt mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Wasser Dioxyweinsäure (F., *Soc.* **67**, 48). Die wasserhaltige Dioxymaleinsäure wird in wäßr. oder wäßr.-alkoholischer Lösung durch Ferrichlorid oder Ferrisulfat zu Propanonalsäure $OHC\cdot CO\cdot CO_2H$ oxydiert (FENTON, RYFFEL, *Soc.* **81**, 434). Dieselbe Säure entsteht beim Eintragen der wasserhaltigen Dioxymaleinsäure in eine wäßr. Lösung von Quecksilberchlorid bei 60—70° (F., *Soc.* **87**, 814). Bei der Oxydation von Dioxymaleinsäure mit Quecksilberoxyd in wäßr. Lösung entstehen Dioxyweinsäure und dann Mesoxalsäure (FENTON, *Soc.* **87**, 813). Dioxymaleinsäure wird beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu Traubensäure und Bernsteinsäure reduziert (F., *Soc.* **65**, 904). Das Ammonium- oder Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 50—60° Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5);

$$N\!\!<\!\!\begin{matrix}CH\cdot C\cdot CO_2H\\ HO_2C\cdot C{=}CH\end{matrix}\!\!>\!\!N$$

(Syst. No. 3668) (F., *Soc.* **87**, 806). Dioxymaleinsäure gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoholischer Lösung das Hydroxylaminsalz der Dioxymaleinsäure (s. u.) (F., *Soc.* **69**, 549). Die wasserfreie Dioxymaleinsäure gibt mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade das Diacetat des Dioxymaleinsäureanhydrids

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot CO\\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!\!O$$

(Syst. No. 2550) (F., *Soc.* **69**, 550). Analog reagiert Benzoylchlorid (F., *Soc.* **69**, 551). Beim Erhitzen von wasserfreier Dioxymaleinsäure mit trocknem Harnstoff auf dem Wasserbade entsteht neben anderen Produkten die bei 245° schmelzende Verbindung

$$\begin{matrix}HC\cdot NH\\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!\!CO$$

(Syst. No. 3559) (F., WILKS, *Soc.* **95**, 1329). Dioxymaleinsäure gibt mit Phenylhydrazin in verd.-alkoh. oder in essigsaurer Lösung das Bis-phenylhydrazinsalz der Dioxymaleinsäure (s. Syst. No. 1947) (F., *Soc.* **69**, 548), das mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade in das Propanonalsäure-bis-phenylhydrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2049) übergeht (F., JONES, *Soc.* **79**, 100; F., RYFFEL, *Soc.* **81**, 430). — Dioxymaleinsäure reduziert in wäßr. Lösung Silber-, Cupri- und Mercurisalze, sowie Kaliumpermanganat (F., *Soc.* **65**, 902). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine schwärzliche Färbung, die auf Zusatz von kaustischen Alkalien in Violett übergeht (F., *Soc.* **65**, 902).

$(NH_4)_2C_4H_2O_6$. Tafeln (F., *Soc.* **65**, 906, 910). — Hydroxylaminsalz $2NH_3O + C_4H_4O_6$. Prismen (F., *Soc.* **65**, 903). Zersetzt sich bei 115—117° (F., *Soc.* **69**, 549). — Hydrazinsalz $2N_2H_4 + C_4H_4O_6$. Nadeln (F., *Soc.* **87**, 809). — $NaC_4H_3O_6 + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., *Soc.* **87**, 812). — $Na_2C_4H_2O_6$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., *Soc.* **65**, 906, 910). — $BaC_4H_2O_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (F., *Soc.* **65**, 906, 910). — $2TiO_2 + C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Durch Zusatz einer Titanisalzlösung zu einer wäßr. Lösung von Dioxymaleinsäure (F., *Soc.* **93**, 1065; vgl. dazu PICCARD, *B.* **42**, 4344). Beim Erwärmen von Dioxyweinsäure mit einer Titanisalzlösung auf 70—80° (F., *Soc.* **93**, 1069). Brauner Niederschlag. In Wasser etwas löslich mit gelbroter Farbe, die durch Säuren in Rötlichbraun und durch Alkalien in Citronengelb übergeführt wird (F.). Wird beim Kochen mit Wasser etwas hydrolysiert (F.). Ist sehr beständig gegen Mineralsäuren, wird indes von Flußsäure, sowie von Fluoriden zersetzt (F.). Mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten entstehen in der Kälte orangegelbe Salze (F.). Beim Kochen mit überschüssigen Alkalien erfolgt Bildung der Salze der Dioxymaleinsäure (F.).

b) ***β-Form***, vielleicht ***Dioxyfumarsäure*** $C_4H_4O_6 = HO_2C\cdot C(OH){:}C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemisch aus 1 Tl. α-Säure und 30 Tln. Eisessig wird unter Kühlung mit Bromwasserstoff gesättigt, bleibt 1—2 Tage stehen, wird dann einige Stunden unter Druck auf 60—80° erhitzt, nach einigen Tagen wieder mit Bromwasserstoff gesättigt und schließlich im Vakuum eingeengt. Aus dem Rückstande scheidet sich eine Verbindung $C_8H_{10}O_9$ aus, die aus Äther in sehr zerfließlichen Prismen krystallisiert und sich sehr leicht in Wasser und Äther löst. Beim Erhitzen oder beim Stehen im Exsiccator über Kaliumhydroxyd verliert sie 2 Mol.-Gew. Essigsäure und hinterläßt das Lacton

$$\begin{matrix}O\cdot C\cdot CO_2H\\ OC\cdot C\cdot OH\end{matrix}$$

(?). Dieses ist sehr zerfließlich

löst sich leicht in Wasser und Äther und verhält sich wie eine einbasische Säure. Beim Umkrystallisieren der Verbindung $C_8H_{10}O_9$ oder des Lactons $C_4H_2O_5$ entsteht die β-Säure (FENTON, *Soc.* **69**, 558). — Durch Reduktion von Dioxyweinsäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff oder mit Zinnchlorür (F., *Soc.* **73**, 78).

Prismen oder prismenförmige Nadeln. Enthält 2 Mol. Wasser (F., *Soc.* **69**, 560). Wird beim Erhitzen auf 80—85° im Wasserstoffstrome wasserfrei. Die wasserfreie Säure ist ein amorphes weißes Pulver, das mit Wasser die wasserhaltigen Prismen zurückliefert (F., *Soc.* **69**, 560). Elektrische Leitfähigkeit: SKINNER, *Soc.* **73**, 488. — Zersetzt sich in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (F., *Soc.* **69**, 560). Das saure Anilinsalz der β-Säure scheint beständiger als das der α-Säure zu sein (F., *Soc.* **69**, 560). — Die Dioxyfumarsäure gibt in wäßr. Lösung bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Eisenchlorid und Alkalien eine Violettfärbung (F., *Soc.* **69**, 560).

c) ***Derivate der Butendioldisäuren.***

Dimethylester der Butendioldisäure $C_6H_8O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(OH):C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung der Dioxymaleinsäure entstehen zwei Formen des Dimethylesters. Man trennt sie durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol (FENTON, *Soc.* **65**, 905).

a-Form. Schiefe Prismen. Die Krystalle sind optisch positiv. Schmilzt gegen 151°. Ist in Methylalkohol leichter löslich als die b-Form (F.).

b-Form. Fast quadratische, zusammengewachsene Platten. Die Krystalle sind optisch negativ. Schmilzt gegen 151°. Ist in Methylalkohol weniger löslich als die a-Form (F.).

Diacetylderivat des Butendioldisäuredimethylesters $C_{10}H_{12}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei $^3/_4$-stündigem Kochen von Butendioldisäuredimethylester mit viel Acetylchlorid (F., *Soc.* **69**, 549). — Prismen (aus Wasser). F: 101,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Diäthylester der Butendioldisäure $C_8H_{12}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die absolut-alkoholische Lösung von wasserfreier Dioxymaleinsäure (F., *Soc.* **69**, 554). Das erhaltene Präparat ist wie der Dimethylester ein Gemisch von zwei Formen[1]) (F., *Soc.* **87**, 805). — Lange Nadeln und Prismen. F: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol (F., *Soc.* **69**, 555). — Gibt bei längerem Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat in alkoholischer oder essigsaurer Lösung die Verbindung $C_6H_5\cdot N\langle{}^{N=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{CO\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3697) (F., *Soc.* **87**, 810).

5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_7$.

1. Hexanpentol-(2.3.4.5.6)-säuren-(1), α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-pentan-α-carbonsäuren, normale Hexonsäuren $C_6H_{12}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Glykonsäuren (Gluconsäuren)*** $C_6H_{12}O_7$ =

```
        H   H   OH  H                       OH  OH  H   OH
I. HO·CH2·C———C———C———C·CO2H  und  II. HO·CH2·C———C———C———C·CO2H.
        OH  OH  H   OH                      H   H   OH  H
```

α) ***d-Glykonsäure*** (Dextronsäure, Maltonsäure, Glykogensäure) (Konfiguration entsprechend Formel I). — *B.* Bei der Oxydation von d-Glykose oder Rohrzucker mit Chlor (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **155**, 123) oder Brom (KILIANI, *A.* **205**, 182; GRIESSHAMMER, *Ar.* **215**, 193; *J.* **1879**, 852). Bei der Oxydation von d-Glykose mit Jod in Boraxlösung (ROMIJN, *Fr.* **36**, 349). Bei der Oxydation von Maltose (HERZFELD, *A.* **220**, 347), Dextrin (HA., *A.* **162**, 297; HERZF., *A.* **220**, 342), Amylum oder Paramylum (Syst. No. 4773) (HA., *A.* **172**, 11) und Glykogen (NIEBEL, *H.* **29**, 482; vgl. CHITTENDEN, *A.* **182**, 206) mit Brom. Aus d-Glykose, d-Mannose oder d-Fructose durch Oxydation mit Kupferhydroxyd und

---

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] haben FENTON und WILKS (*Soc.* **101**, 1574) die beiden Formen des Butendioldisäurediäthylesters beschrieben.

Natronlauge (neben anderen Säuren) (NEF, *A.* **357**, 267, 276, 281; vgl. HA., HÖNIG, *M.* **3**, 663). Beim Kochen von d-Glykose mit rotem Quecksilberoxyd und Barytwasser (neben Ameisensäure und Glykolsäure) (HERZF., *A.* **245**, 32). Durch Oxydation von d-Glykose mit Kaliumferricyanid (TARUGI, NICCHIOTTI, *G.* **27** II, 131). Aus d-Glykose durch die oxydierende Wirkung des Pilzes Bacterium aceti (BOUTROUX, *C. r.* **91**, 236; *J.* **1880**, 1131; BROWN, *Soc.* **49**, 180), des Sorbosebacteriums (Bacterium xylinum) (BROWN, *Soc.* **49**, 435; BERTRAND, *C. r.* **127**, 729; *Bl.* [3] **19**, 1003; *A. ch.* [8] **3**, 275), der Bakterien Kuetzingianum und Pasteurianum (SEIFERT, *Ch. Z.* **21** Repert., 225). Über die Intensität der Oxydation der Glykose durch verschiedene Bakterien vgl. HENNEBERG, *C.* **1898** I, 747. — Lactobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (Syst. No. 4752) (E. FISCHER, J. MEYER, *B.* **22**, 363) und Manninotrionsäure $C_{18}H_{32}O_{17}$ (Syst. No. 4761) (C. TANRET, *Bl.* [3] **27**, 959) zerfallen beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in d-Glykonsäure und Galaktose. Analog zerfällt Maltobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (Syst. No. 4754) in d-Glykonsäure und Glykose (E. F., J. M., *B.* **22**, 1942). — d-Mannonsäurelacton wandelt sich beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° teilweise in d-Glykonsäure um (E. F., *B.* **23**, 801).

Darst. Man läßt ein Gemisch von 1 Tl. d-Glykose, 5 Tln. Wasser und 2 Tln. Brom in der Kälte stehen, bis alles flüssige Brom verschwunden ist, und erhitzt dann, bis alles frei Brom entfernt ist. Man verdünnt nun die Lösung wieder bis zum ursprünglichen Volumen, bestimmt in der Lösung den Bromgehalt und fügt, nach dem Erkalten, die zur Neutralisation des Bromwasserstoffes erforderliche Menge Bleicarbonat hinzu. Man verdampft hierauf die Lösung auf das halbe Volumen, läßt 24 Stunden kalt stehen, filtriert vom Bleibromid ab und entfernt die letzten Spuren Brom durch Silberoxyd. Das gelöste Silber wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, die freie Säure mit Calciumcarbonat neutralisiert und das Calciumsalz wiederholt umkrystallisiert (KILIANI, KLEEMANN, *B.* **17**, 1298). Statt auf 1 Tl. Glykose 2 Tle. Brom anzuwenden, genügt die Verwendung von nur wenig mehr als der theoretischen Menge des Halogens (RUFF, *B.* **32**, 2274). — Man kocht eine 10%ige wäßr. d-Glykoselösung mit gelbem Quecksilberoxyd, solange noch Reduktion erfolgt, filtriert heiß und zerlegt das beim Erkalten des Filtrates auskrystallisierende Quecksilbersalz durch Schwefelwasserstoff (HEFFTER, *B.* **22**, 1049).

Die freie d-Glykonsäure ist ein Sirup, der nach längerem Stehen über Chlorcalcium 2 Mol. Wasser enthält (GRIESSH.), aber nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade (schon bei längerem Stehen über H_2SO_4) teilweise in das Lacton (Syst. No. 2568) übergeht (KIL., KLE.; E. F., *B.* **23**, 2625). Unlöslich in starkem Alkohol (HLA., HA.). Über das Drehungsvermögen der freien Glykonsäure s.: HERZF., *A.* **220**, 346, 348, 349, 351, 353; E. F., *B.* **23**, 2626; SCHNELLE, TOLLENS, *A.* **271**, 78; BERTRAND. — Wandelt sich beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° teilweise in d-Mannonsäure um (E. F., *B.* **23**, 800). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (GR.; KIL., *A.* **205**, 185; HERZF., *A.* **220**, 365). Wird durch Einw. des Sorbosebacteriums auf eine Lösung in 0,5%iger Hefeabkochung bei 18—25° zu Oxyglykonsäure $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2H$ oxydiert (BERT., *A. ch.* [8] **3**, 281; vgl. BOUTROUX, *C. r.* **102**, 925; *J.* **1886**, 1874). Bei der Oxydation des Calciumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd und basischem Ferriacetat im Sonnenlicht entsteht d-Arabinose neben Kohlensäure und wenig Oxyglykonsäure, Ameisensäure und Glykolsäure (RUFF, *B.* **31**, 1575; **32**, 550, 2270). Zu d-Arabinose führt auch die Einw. von Brom bei Gegenwart von Bleicarbonat (R., *B.* **31**, 1575) und von anderen Oxydationsmitteln (R., *B.* **32**, 550). Glykonsäure zerfällt bei anhaltendem Behandeln mit Brom in Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, *A.* **162**, 301). Mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen Zuckersäure, Cassonsäure (S. 553) und Oxalsäure (HÖNIG, *J.* **1879**, 667), mit Silberoxyd Kohlensäure, Oxalsäure und Glykolsäure (KIL., *A.* **205**, 188). Glykonsäurelacton (E. F., *B.* **23**, 930) wird von Natriumamalgam in stets sauer gehaltener Lösung zu d-Glykose reduziert (E. F., *B.* **23**, 804). Wird beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu dem normalen γ-Caprolacton bezw. der n-Capronsäure reduziert (KIL., KLE.). Das Mercurisalz der Glykonsäure zerfällt beim Kochen seiner wäßrigen Lösung in Mercuroglykonat, freie Glykonsäure, Arabinose und CO_2; das entstandene Mercurosalz zerfällt weiter in Quecksilber und Mercurisalz, welches von neuem die obige Zersetzung erleidet (GUERBET, *C. r.* **146**, 134; *Bl.* [4] **3**, 431). — Glykonsäure reagiert mit Formaldehyd und Salzsäure unter Bildung von Diformalglykonsäure $C_8H_{12}O_7$ (Syst. No. 3017) (HENNEBERG, TOLLENS, *A.* **292**, 32). Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein gummiartiges Gemisch von Triacetyl- und Tetraacetyl-d-glykonsäurelacton; letzteres wird von Phenylmagnesiumbromid in einen stark rechtsdrehenden *a.a*-Diphenyl-hexit übergeführt (PAAL, HÖRNSTEIN, *B.* **39**, 1361, 2824). — d-Glykonsäure wird im Organismus des Kaninchens, subkutan eingespritzt, zu d-Zuckersäure oxydiert (P. MAYER, *B.* **34**, 492; vgl. auch P. M., *C.* **1903** I, 474). — Bildet ein charakteristisches Cinchoninsalz (Syst. No. 3513) (E. FISCHER, *B* **23**, 803). Gibt mit Eisenchloridlösung (wie andere Oxysäuren) eine intensiv gelbe Färbung (BERG, *Bl.* [3] **11**, 883). Zum Nachweis der Glykonsäure eignet sich das Phenylhydrazid (Syst. No. 2046) (E. F., PASSMORE, *B.* **22**, 2731), speziell zum Unterschied von d-Mannonsäure auch das in blumenkohlähnlichen Aggregaten krystallisierende Calciumsalz (E. F., *B.* **23**, 802).

$NH_4C_6H_{11}O_7$. Prismen oder Tafeln. Löslich in Wasser; sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol (BOUTROUX, *C. r.* **91**, 237; **104**, 369). Bleibt bis 120° unverändert, zersetzt sich bei höherer Temperatur (HÖNIG, *M.* **1**, 49; vgl. VOLPERT, *B.* **19**, 2622). Optisch inaktiv (BOUT.). — Die von GRIESSHAMMER (*Ar.* **215**, 205; *J.* **1879**, 853) beschriebenen krystallisierten Salze: $(NH_4)_2C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$ und $KC_6H_{11}O_7 + 3H_2O$ waren wahrscheinlich zuckersaure Salze (HERZF., *A.* **220**, 355, 360). — $KC_6H_{11}O_7$ (bei 105°). Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (VOL.). Wasserhelle Prismen (aus Wasser durch Alkohol + Äther), die sich bei 180° unter starkem Aufschäumen zersetzen (RUFF, *B.* **32**, 2272). — $AgC_6H_{11}O_7$. Die Darstellung gelingt infolge der leichten Reduzierbarkeit des Silberoxydes und seiner Salzlösungen durch Glykonsäure nur beim Fällen einer alkoholischen Natriumsalzlösung mittels konz. Silbernitratlösung (GRIESSH.). — Magnesiumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser; sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol (BOUT.). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisiert aus Wasser wasserfrei (KILIANI, KLEEMANN, *B.* **17**, 1299). Nadeln, die zu Kügelchen vereinigt sind. 100 Tle. einer bei 16,5° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 3,8 Tle. (HABERMANN, *A.* **172**, 14). Unlöslich in Alkohol (CHITTENDEN, *A.* **182**, 209). $[\alpha]_D^{20}$: +10,5° (in Wasser; p = 5,08) (NEF, *A.* **357**, 270). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Mikroskopische feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (HERZFELD, *A.* **220**, 343; KILIANI, KLEEMANN, *B.* **17**, 1299 Anm.; vgl. aber E. FISCHER, *B.* **23**, 802), die zu blumenkohlähnlichen Aggregaten vereinigt sind (charakteristisch; Unterschied von mannonsaurem Calcium) (E. F.; *B.* **23**, 802; vgl. KIL., *A.* **205**, 183). Das Krystallwasser entweicht bei 120° (HABERMANN, *A.* **162**, 298; **172**, 12; vgl. dagegen BERTRAND, *A. ch.* [8] **3**, 275). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,3 Tle. wasserfreies Salz (KIL.). Unlöslich oder sehr wenig löslich in Alkohol (BOUTROUX, *C. r.* **91**, 236). Für das wasserhaltige Salz beträgt in Wasser $[\alpha]_D$: +5,8 bis +5,94° (c = ca. 2) (HERZF., *A.* **220**, 345, 347, 350), +6,66° (E. F., *B.* **23**, 2614), $[\alpha]_D^{20}$: +6° 13′ (c = 5,0) (BERTRAND). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Gruppen verwachsener Wärzchen, aus Nadeln bestehend (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **155**, 124). Verliert 1 Mol. Wasser bei 100°, das zweite bei 125° (GRIESSHAMMER). Leicht löslich in warmem Wasser (HLA., HAB.). — $CaC_6H_{10}O_7$ (bei 120°). Fast unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in wäßr. Salmiaklösung (HLASIWETZ, *A.* **158**, 257). — Strontiumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser; sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol (BOUT.). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Lange feine Nadeln. Verliert 1 Mol. Wasser bei 100°, das zweite bei 115°; zersetzt sich bei 120° (GRIESSH.). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle mit schiefer Abstumpfungsfläche (HLA., HAB., *A.* **155**, 126; KIL., *A.* **205**, 184; vgl. CHITT., *A.* **182**, 209) oder doppeltbrechende rhomboidale Blättchen (LÜDECKE; vgl. HERZFELD, *A.* **220**, 346, 348, 351, 354; **245**, 33; VOLPERT, *B.* **19**, 2623). Verliert über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser (CHITT.), über $CaCl_2$ nach 6 Wochen 2 Mol. Wasser (HERZF., *A.* **220**, 346), den Rest bei 100° (CHITT.; vgl. dagegen BOUT., *C. r.* **91**, 236); schmilzt unter Gelbfärbung bei 120° (KIL.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15,5° 3,3 Tle. und bei 27° 17,1 Tle. wasserfreies Salz (HAB., *A.* **162**, 301). Unlöslich in Alkohol (CHITT., *A.* **182**, 209). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 4H_2O$. Krystalle, sehr ähnlich dem vorstehenden Salze. 100 Tle. Wasser lösen bei 15,5° 3,7 Tle., bei 27° 18,6 Tle. wasserfreies Salz (HAB., *A.* **162**, 300; **172**, 14). — $BaC_6H_{10}O_7$ (bei 100°) (HLA., *A.* **158**, 258; CHITT., *A.* **182**, 213). — $BaC_6H_{10}O_7 + H_2O$ (HERZF., *A.* **220**, 363). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Krystalle. Verliert bei 110° 1 Mol. Wasser (GRIESSH.). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol (BOUT.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Mikroskopische Krystalle (BOUT.; vgl. dagegen HLA., HAB., *A.* **155**, 126; HA., *A.* **172**, 13, 15; CH., *A.* **182**, 210). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol (BOUT.). — $HgC_6H_{11}O_7$. Lange seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HEFFTER, *B.* **22**, 1049). — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2$ (GRIESSH.). Sechsseitige Blättchen. Löslich in Wasser; sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol (BOUT.). — $Pb_2C_6H_8O_7$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag (HLA., HAB.; CHITT.; GRIESSH.). — $Mn(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Gelbliche Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (CHITT.). — $Co(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Blaßrote mikroskopische Nadeln (aus Wasser + Alkohol (CHITT.).

α.β.δ-**Trismethyläther-d-glykonsäure, Trimethylo-d-glykonsäure** $C_9H_{18}O_7$ = HO·CH_2·CH(O·CH_3)·CH(OH)·CH(O·CH_3)·CH(O·CH_3)·CO_2H. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2568) entsteht bei der Oxydation von Trimethyl-d-glykose (Bd. I, S. 897) durch Bromwasser (PURDIE, BRIDGETT, *Soc.* **83**, 1040).

α.β.δ.ε-**Tetrakismethyläther-d-glykonsäure, Tetramethylo-d-glykonsäure** $C_{10}H_{20}O_7$ = CH_3·O·CH_2·CH(O·CH_3)·CH(OH)·CH(O·CH_3)·CH(O·CH_3)·CO_2H. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2568) entsteht bei der Oxydation von Tetramethyl-d-glykose (Bd. I, S. 897) durch Bromwasser (PURDIE, IRVINE, *Soc.* **83**, 1034). — $Ba(C_{10}H_{19}O_7)_2$. Gelatinöser Niederschlag (aus Alkohol + Äther).

Diformal-d-glykonsäure $C_8H_{12}O_7$ s. Syst. No. 3017.

d-Glykosido-d-glykonsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ = $C_6H_{11}O_6$·$C_6H_{11}O_6$. *Darst.* Man löst unter Erwärmen 7 g d-Glykose in 10 g sirupförmiger d-Glykonsäure und etwas Wasser, kühlt auf

40^0 ab und sättigt mit Chlorwasserstoff; nach einigen Stunden sättigt man wieder mit HCl usw., bis eine Probe der Masse FEHLINGsche Lösung kaum reduziert; dann gießt man in die 5-fache Menge Eiswasser, neutralisiert mit $PbCO_3$, entfernt aus der Lösung das Blei durch H_2SO_4 und das Chlor durch Ag_2O, dampft die Lösung unterhalb 50^0 ein und fällt durch 200 ccm Eisessig (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **27**, 2484). Das so erhaltene Produkt ist ein Gemisch von Säure und Lacton. — Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade in d-Glykose und d-Glykonsäure wahrscheinlich vollständig gespalten. — $Ca(C_{12}H_{21}O_{12})_2$ (bei 100^0). Amorph.

d-Galaktosido-d-glykonsäure $C_{12}H_{22}O_{12} = C_6H_{11}O_6 \cdot C_6H_{11}O_6$. *Darst.* Analog wie bei Glykosidoglykonsäure (S. 544) (E. FISCHER, BEENSCH, *B.* **27**, 2485; vgl. RUFF, OLLENDORFF, *B.* **33**, 1805, 1809). — $Ca(C_{12}H_{21}O_{12})_2$ (bei 100^0). Amorph (E. F., B.).

Äthylester der d-Glykonsäure $C_8H_{16}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Verbindung des Esters mit $CaCl_2$ entsteht, wenn man das d-glykonsaure Calcium mit absolutem Alkohol anrührt und Chlorwasserstoff einleitet; versetzt man die wäßr. Lösung der Verbindung mit etwas Alkohol und konz. Natriumsulfatlösung und verdunstet das Gemenge im Vakuum, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande den freien Ester auf (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **155**, 127; HA., *A.* **162**, 301). — Wavellitartig gruppierte Nadeln. — $2C_8H_{16}O_7 + CaCl_2$. Krystalle.

Pentaacetyl-d-glykonsäure-äthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der $CaCl_2$-Verbindung des Glykonsäureäthylesters und Acetylchlorid (VOLPERT, *B.* **19**, 2622). — Krystallbüschel (aus Wasser). F: 103,5°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Pentaacetyl-d-glykonsäure-nitril $C_{16}H_{21}O_{10}N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CN$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von d-Glykoseoxim mit frisch geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; man gießt, sobald alles in Lösung gegangen ist, sofort in Wasser und neutralisiert mit konz. Natronlauge oder Sodalösung (WOHL, *B.* **26**, 732; NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 33). Entsteht neben Hexaacetyl-d-glykoseoxim und dem Dekaacetylderivat eines Anhydrides zweier Mol. Glykoseoxim (Bd. II, S. 187) bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Pyridin auf d-Glykoseoxim in der Hitze (BEHREND, *A.* **353**, 120). — Rhombisch-bisphenoidische (H. TRAUBE, *B.* **26**, 733; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 447) Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 80—81° (WOHL). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Wasser (WOHL). — Beim Behandeln mit Silberoxyd und starkem Ammoniak entsteht d-Arabinose-bis-acetamid (Bd. II, S. 180) (WOHL).

β) ***l-Glykonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. S. 542). *B.* Bei 1-stündigem Erhitzen von l-Mannonsäurelacton mit Chinolin auf 140° (E. FISCHER, *B.* **23**, 2616). — *Darst.* Man versetzt eine kalte Lösung von 50 g l-Arabinose in 55 ccm Wasser mit 10 g wasserfreier Blausäure und läßt das Gemisch etwa eine Woche lang bei Zimmertemperatur stehen. Das entstandene Produkt kocht man mit einer Lösung von 100 g krystallisiertem Ätzbaryt in 250 ccm Wasser bis zur völligen Austreibung des NH_3 und verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser, worauf man den Baryt durch H_2SO_4 genau ausfällt; man dampft das Filtrat vom $BaSO_4$ zum Sirup ein, verreibt ihn mit wenig 96%igem Alkohol und saugt vom ausgeschiedenen l-Mannonsäurelacton ab; die alkoholische Mutterlauge dampft man zum Sirup ein, behandelt diesen nochmals mit Alkohol und dampft das Filtrat wiederum zum Sirup ein. Man löst nun 20 g dieses Sirups in 80 ccm Wasser und kocht die Lösung eine Stunde lang mit 20 g Phenylhydrazin und 15 g 50%iger Essigsäure; das beim Erkalten ausfallende Gemisch von l-Glykonsäure- und l-Mannonsäure-phenylhydrazid krystallisiert man aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um und kocht es ½ Stunde lang mit der dreißigfachen Menge Barytwasser (mit 10% krystallisiertem Ätzbaryt), worauf man das Phenylhydrazin durch Äther entfernt und die wäßr. Lösung durch Schwefelsäure genau ausfällt; das eingeengte Filtrat vom $BaSO_4$ kocht man mit $CaCO_3$, filtriert, verdampft das Filtrat, löst den sirupösen Rückstand in wenig Wasser und versetzt die heiße wäßr. Lösung mit Alkohol bis zur Trübung. Den entstandenen Niederschlag des Calciumsalzes krystallisiert man nach einigen Tagen aus Wasser um (E. F., *B.* **23**, 2611). — Geht beim Abdampfen der wäßr. Lösung zum Teil in das Lacton über (E. F.). Über die Geschwindigkeit der Lactonbildung s. HJELT, *B.* **29**, 1861. Beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° entsteht l-Mannonsäure (E. F.). Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,15) zu l-Zuckersäure oxydiert, deren saures Kaliumsalz die Unterscheidung der l-Glykonsäure von der l-Mannonsäure ermöglicht (E. F.). Das Lacton wird von Natriumamalgam zu l-Glykose reduziert (E. F.). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (über H_2SO_4). Blumenkohlähnliche Massen aus mikroskopischen Nadeln. Löslich in 3—4 Tln. heißen Wassers. $[\alpha]_D^{20}$: $-6,64$ (in Wasser, $p = 10,298$) (E. F., *B.* **23**, 2614).

γ) ***dl-Glykonsäure*** (Formel I + Formel II, s. S. 542). *B.* Aus gleichen Teilen d- und l-Glykonsäure, gelöst in Wasser (E. FISCHER, *B.* **23**, 2617). Entsteht auch beim Erhitzen von dl-Mannonsäure mit Chinolin auf 140°. — Geht beim Abdampfen der wäßr. Lösung zum Teil in das Lacton über. Wird durch Salpetersäure (D: 1,15) zu dl-Zuckersäure oxydiert. Das Lacton wird von Natriumamalgam zu dl-Glykose reduziert. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Löst sich in 16—20 Tln. kochenden Wassers. Inaktiv.

b) ***Gulonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***d-Gulonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). — *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Reduktion des glykuronsauren Natriums mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (THIERFELDER, *H.* **15**, 71); man geht zweckmäßig vom d-Zuckersäurelacton aus, das zuerst mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung zu Glykuronsäure und dann in schwach alkalischer Lösung weiter reduziert wird (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 525). — Die freie Säure geht beim Eindampfen der Lösung in das Lacton (Syst. No. 2568) über. Beim Erhitzen des Lactones mit Pyridin und Wasser auf 140° im geschlossenen Gefäß entsteht d-Idonsäure (E. F., FAY, *B.* **28**, 1981). Das Lacton gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) d-Zuckersäure (E. F., P.). Durch Oxydation des Calciumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferriacetat entsteht d-Xylose (E. F., RUFF, *B.* **33**, 2145). Das Lacton wird durch Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung zu d-Gulose reduziert (E. F., P.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —13,9° (2,4 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung) (VAN EKENSTEIN, JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* **21**, 384). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 104°). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (TH.). $[\alpha]_D^{21}$: —14,45° (in Wasser, c = 1,73).

β) ***l-Gulonsäure*** (Xylosecarbonsäure) (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.). — *B.* Das Nitril entsteht neben l-Idonsäure-nitril beim Stehen von l-Xylose mit Blausäure bei Zimmertemperatur; man verseift die Nitrile durch Kochen mit Barytwasser, zersetzt die Bariumsalze mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat ein; l-Gulonsäure krystallisiert hierbei als Lacton aus, während l-Idonsäure gelöst bleibt (E. FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 529; E. F., FAY, *B.* **28**, 1975). Bei 3-stündigem Erhitzen von l-Idonsäure mit Pyridin und Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° (E. F., F.). — Die freie Säure geht beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung in das Lacton (Syst. No. 2568) über (E. F., ST.); über die Geschwindigkeit der Lactonbildung s. HJELT, *B.* **29**, 1861. — Wird beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser zum Teil in l-Idonsäure verwandelt (E. F., F.). Wird von Salpetersäure (D: 1,2) zu l-Zuckersäure oxydiert (E. F., ST.). Durch Oxydation des Calciumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferriacetat entsteht l-Xylose (E. F., RUFF, *B.* **33**, 2142). Das Lacton wird durch Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung zu l-Gulose reduziert (E. F., ST.). Über Formaldehyd- und Benzaldehyd-Derivate der l-Gulonsäure vgl. VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **19**, 181; **20**, 341. — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +13,9° (1 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung) (VAN E., JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* **21**, 384). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nädelchen (E. F., ST.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 5,8 Tle. wasserfreies Salz (E. F., CURTISS, *B.* **25**, 1028). — $OH\cdot BaC_6H_{11}O_7$. Feine Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser (E. F., ST.).

Diformal-l-gulonsäure $C_8H_{12}O_7$ s. Syst. No. 3017.

γ) ***dl-Gulonsäure*** (Formel I + Formel II, s. o.). *B.* Man kocht die Lösung eines Gemisches aus d- und l-Gulonsäurelacton mit Calciumcarbonat (E. FISCHER, CURTISS, *B.* **25**, 1028). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + xH_2O$. Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen oder bei mehrwöchigem Stehen über H_2SO_4 im Vakuum. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,6 Tle. wasserfreies Salz.

c) ***d-Talonsäure*** $C_6H_{12}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht neben dem der d-Galaktonsäure beim Stehen von d-Lyxose mit Blausäure bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, RUFF, *B.* **33**, 2147). Aus d-Galaktose bei der Einw. von FEHLINGscher Lösung, neben anderen Säuren (ANDERSON, *Am.* **42**, 402, 414, 431). Beim 2-stündigen Erhitzen von d-Galaktonsäure mit Pyridin und Wasser auf 150° unter Druck (E. FISCHER, *B.* **24**, 3623) (neben etwas Oxymethyl-brenzschleimsäure $C_6H_6O_4$,

Syst. No. 2614) (E. F., *B.* **27**, 1526); man filtriert und kocht das Filtrat mit Ätzbaryt, bis alles Pyridin verschwunden ist, fällt darauf den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, behandelt mit Tierkohle, filtriert und kocht das Filtrat erst mit Cadmiumcarbonat, dann mit Cadmiumhydroxyd bis zur neutralen Reaktion, engt die Lösung ein und filtriert nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen d-galaktonsauren Cadmium ab; das durch H_2S vom Cadmium befreite Filtrat kocht man erst für sich, dann mit Bleicarbonat; die heiße Lösung des gebildeten Bleisalzes wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Zur völligen Reinigung stellt man das Brucinsalz dar, daraus das Bariumsalz, das man durch H_2SO_4 zerlegt (E. F., *B.* **24**, 3623). — Geht beim Eindampfen ihrer Lösung fast vollständig in das Lacton über (E. F.). Geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser unter Druck auf 150° zum Teil in d-Galaktonsäure über (E. F.). Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu d-Taloschleimsäure (S. 577) (E. F.). Das Lacton gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung d-Talose (E. F.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Leicht löslich in kaltem Wasser (E. F.).

d) ***Mannonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$ =

```
              H   H   OH  OH                          OH  OH  H   H
I. HO·CH2·C — C — C — C·CO2H   und   II. HO·CH2·C — C — C — C·CO2H.
              OH  OH  H   H                           H   H   OH  OH
```

α) ***d-Mannonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). *B.* Durch Oxydation von d-Mannose mit Bromwasser (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* **22**, 3219). Aus d-Mannose, d-Glykose oder d-Fructose durch Oxydation mit Kupferhydroxyd und Natronlauge (neben anderen Säuren) (NEF, *A.* **357**, 267, 276, 281). Aus Maltose bei der Oxydation mit FEHLINGscher Lösung (LEWIS, *Am.* **42**, 306). d-Mannonsäure entsteht auch, wenn man eine Lösung von 8 g d-Mannozuckersäuredilacton in 80 g Wasser, die mit verdünnter Schwefelsäure sauer erhalten wird, mit 100 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam versetzt, darauf mit Natronlauge alkalisch macht und nun weiter mit Natriumamalgam behandelt, bis FEHLINGsche Lösung nicht mehr reduziert wird (E. F., *B.* **24**, 1845). d-Glykonsäure wandelt sich beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° teilweise in d-Mannonsäure um (E. F., *B.* **23**, 800). dl-mannonsaures Strychnin (Syst. No. 4793) zerfällt bei einstündigem Kochen mit absolutem Alkohol in d- und l-mannonsaures Strychnin, die durch verschiedene Löslichkeit in absolutem Alkohol getrennt werden (E. F., *B.* **23**, 379).

Darst. Man gibt zur ca. 10%igen wäßr. Lösung der d-Mannose Calciumcarbonat in geringem Überschusse und tröpfelt etwas mehr als die berechnete Menge Brom ein (CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 170). — Man erhitzt 1 kg Steinnußabfälle mit 2 kg 6%iger Salzsäure 6 Stunden auf 100°, koliert, preßt den Rückstand ab und behandelt ihn noch einmal mit dem halben Volum Wasser; in den vereinigten Filtraten bestimmt man den Gehalt an Mannose (durch Versetzen von 5 ccm Lösung mit 10—12 Tropfen Phenylhydrazin und der gleichen Menge 5%iger Essigsäure und Wägen des mit Alkohol und Äther gewaschenen Niederschlages) und fügt dann auf 1 Tl. Mannose 2 Tle. Brom hinzu; nach 2—3 Tagen verjagt man das überschüssige Brom, neutralisiert nahezu mit Bleicarbonat, filtriert und fällt den Rest der Salzsäure durch Bleiacetat; man filtriert wieder, versetzt das Filtrat mit 200 g Phenylhydrazin und 200 g 50%iger Essigsäure und erwärmt 4 Stunden auf dem Wasserbade. Das gewaschene und umkrystallisierte Mannonsäurephenylhydrazid (1 Tl.) kocht man $^1/_2$ Stunde mit 30 Tln. Barytlösung (100 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ im Liter), worauf man die erkaltete Lösung 5—8mal mit Äther extrahiert und den Baryt durch Schwefelsäure genau ausfällt (E. F., H.).

Die freie Mannonsäure geht beim Verdampfen ihrer wäßr. Lösung in ihr Lacton (Syst. No. 2568) über (E. F., H.). Dieses wandelt sich beim Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser auf 140° teilweise in d-Glykonsäure um (E. F., *B.* **23**, 801). Die gleiche Umlagerung geht in geringem Maße vor sich bei der Darstellung des d-mannonsauren Brucins durch Kochen des Lactons mit überschüssigem Brucin (E. F., *B.* **23**, 803). d-Mannonsäurelacton wird durch Salpetersäure (D: 1,2) zu d-Mannozuckersäure oxydiert (E. F., *B.* **24**, 539), durch Natriumamalgam in möglichst neutraler Lösung zu d-Mannose reduziert (E. F., *B.* **22**, 2204). Aus dem mannonsaurem Calcium, Formaldehyd und konz. Salzsäure entsteht Methylen-d-mannonsäurelacton (Syst. No. 2966) (CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 171).

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser nicht bei 108°. Löslich in Wasser (E. F., H.). — $Sr(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Schiefe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Verliert das Krystallwasser nicht bei 108° (E. F., H.). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 108°). Amorph (E. F., H.).

β) ***l-Mannonsäure*** (Arabinosecarbonsäure) (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.). *B.* Bleibt die Lösung von 1 Mol.-Gew. l-Arabinose in der gleichen Gewichts-

menge Wasser 12—24 Stunden lang mit 1 Mol.-Gew. 60—70%iger Blausäure und 3—4 Tropfen Ammoniak bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich l-Mannonsäureamid aus, während das Ammoniumsalz dieser Säure in Lösung bleibt; man zerlegt beides durch Baryt, fällt den gelösten Baryt durch Schwefelsäure und verdampft die Lösung (KILIANI, *B.* **19**, 3033; **20**, 346; **21**, 916 Anm.); bei dieser Reaktion bildet sich neben l-Mannonsäure auch eine reichliche Menge l-Glykonsäure, die in der Mutterlauge verbleibt (E. FISCHER, *B.* **23**, 2611). Entsteht aus l-Glykonsäure beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° (E. F., *B.* **23**, 2616). dl-Mannonsaures Strychnin zerfällt bei 1-stündigem Kochen mit absolutem Alkohol in d- und l-mannonsaures Strychnin (E. F., *B.* **23**, 379). — Die freie Säure geht beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung in das Lacton (Syst. No. 2568) über (K., *B.* **19**, 3034); über die Geschwindigkeit der Lactonbildung s. HJELT, *B.* **29**, 1861. — Liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° l-Glykonsäure (E. F., *B.* **23**, 2616). — Das Lacton wird durch Salpetersäure (D: 1,2) zu l-Mannozuckersäure oxydiert (K., *B.* **20**, 341). Durch Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung wird es zu l-Mannose (E. F., *B.* **23**, 373), durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu γ-Caprolacton (Syst. No. 2459) und n-Capronsäure reduziert (K., *B.* **20**, 339). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +10,1° (3,3 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung) (VAN EKENSTEIN, JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* **21**, 384). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Feine glänzende Nadeln. Ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich (E. F., *B.* **23**, 2627).

Amid $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Scheidet sich beim Stehen einer wäßr. Lösung von l-Arabinose mit Blausäure aus (vgl. oben bei der Säure) (K., *B.* **19**, 3034; **20**, 340). — Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem; unlöslich in starkem Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwicklung.

γ) ***dl-Mannonsäure*** (Formel I + Formel II, s. S. 547). *B.* Aus dl-Mannose (Bd. I, S. 909) in wäßr. Lösung durch Oxydation mit Brom (E. FISCHER, *B.* **23**, 390). Das Lacton (Syst. No. 2568) entsteht beim Verdunsten der wäßr. Lösung gleicher Teile von d- und l-Mannonsäurelacton (E. F., *B.* **23**, 376). — Geht beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° zum Teil in dl-Glykonsäure über (E. F., *B.* **23**, 2618). Das Strychninsalz zerfällt beim Kochen mit absolutem Alkohol in d- und l-mannonsaures Salz (E. F., *B.* **23**, 379). Das Lacton wird durch Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung zu dl-Mannose reduziert (E. F., *B.* **23**, 381). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Feine Nadeln. Löslich in 60—70 Tln. siedendem Wasser. Inaktiv (E. F., *B.* **23**, 377).

e) ***Idonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$ =

```
            OH H   OH H                          H   OH H   OH
I. HO·CH2·C—C—C—C·CO2H   und   II. HO·CH2·C—C—C—C·CO2H.
            H  OH  H  OH                         OH  H  OH  H
```

α) ***d-Idonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). — *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen von 40 g d-Gulonsäurelacton mit 28 g Pyridin und 160 g Wasser im geschlossenen Gefäß auf 140°; man kocht dann die Lösung mit 60 g krystallisiertem Barythydrat, fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure aus und dampft ein (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1981). — Hierbei geht die Säure zum Teil in ihr Lacton über. — Dieses wird durch Salpetersäure (D: 1,2) zu d-Idozuckersäure oxydiert, durch Natriumamalgam in saurer Lösung zu d-Idose reduziert. — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + CdBr_2 + H_2O$. $[\alpha]_D$: +3,41° (in Wasser, p = 11,14).

β) ***l-Idonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.). — *B.* Das Nitril entsteht neben l-Gulonsäurenitril beim Stehen von l-Xylose mit Blausäure bei Zimmertemperatur; man verseift die Nitrile durch Kochen mit Baryt, zersetzt dann die Bariumsalze mit Schwefelsäure, trennt die l-Gulonsäure als Lacton und isoliert die l-Idonsäure aus den Mutterlaugen durch Darstellung des Brucinsalzes (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1975) oder mit Hilfe von Benzaldehyd: l-Idonsäure gibt leicht ein sehr wenig lösliches Dibenzalderivat (Syst. No. 3017), l-Gulonsäure vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 305). Bei 3-stündigem Erhitzen von l-Gulonsäure mit Pyridin und Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° (E. F., F.). — Wird beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° in l-Gulonsäure verwandelt (E. F., F.). Wird von Salpetersäure (D: 1,2) zu l-Idozuckersäure oxydiert (E. F., F.). Gibt mit Formaldehyd und Salzsäure Dimethylen-l-idonsäure (VAN E., L. DE B., *R.* **19**, 181). Bei der Reduktion des Lactons mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht l-Idose (E. F., F.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + CdBr_2 + H_2O$. Feine Nadeln (aus heißem Wasser + Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt bei raschem Erhitzen bis 205° (korr.) (unter Gasentwicklung). Löslich in etwa 1 Tl. heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: −3,25° (in Wasser, p = 10,562) (E. F., F.).

Diformal-l-idonsäure $C_8H_{12}O_7$ s. Syst. No. 3017.

f) ***Galaktonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***d-Galaktonsäure*** (d-Lactonsäure) (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). — *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker mit Brom (BARTH, HLASIWETZ, *A.* **122**, 96). Aus d-Galaktose bei der Oxydation mit Brom (KILIANI, *B.* **13**, 2307; **18**, 1552), mit Silberoxyd (neben CO_2, Glykolsäure und Oxalsäure) (KI., *B.* **13**, 2307), mit FEHLINGscher Lösung (neben anderen Säuren) (ANDERSON, *Am.* **42**, 402, 414, 431), bei Einw. des Sorbosebacteriums (BERTRAND, *C. r.* **127**, 730; *Bl.* [3] **19**, 1004; *A. ch.* [8] **3**, 275). Das Ammoniumsalz entsteht neben dem der d-Talonsäure beim Stehen von d-Lyxose mit Blausäure; man kocht mit Barytwasser, zersetzt mit Schwefelsäure und isoliert die d-Galaktonsäure durch Überführung in das schwer lösliche leicht krystallisierende Cadmiumsalz (E. FISCHER, RUFF, *B.* **33**, 2146). Aus d-Talonsäure durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser im geschlossenen Gefäß (oder mit Chinolin) auf 150° (E. F., *B.* **24**, 2625). Aus Rhamninotrionsäure $C_{18}H_{32}O_{15}$ (Syst. No. 4760) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (neben Rhamnose) (CH. TANRET, GE. TANRET, *Bl.* [3] **21**, 1072; *C. r.* **129**, 728). Die dl-Galaktonsäure kann durch Kochen ihres Lactons mit Strychnin in das zuerst auskrystallisierende d- und das in Lösung bleibende l-galaktonsaure Salz gespalten werden (E. F., HERTZ, *B.* **25**, 1256). — *Darst.:* Aus 40 g d-Galaktose, in 300 ccm Wasser gelöst und mit 40 g Calciumcarbonat versetzt, durch Zutröpfeln von 45 g Brom (CLOWES, TOLLENS, *A.* **310**, 166, s. auch RUFF, *B.* **32**, 2274).

Krystallisiert beim Stehen der wäßr. Lösung über Schwefelsäure im Vakuum in Nädelchen (KI., *B.* **18**, 1553). Geht bei 95—100° in das Lacton (Syst. No. 2568) über (KI., *B.* **18**, 1553); dieses entsteht schon zum Teil beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Säure (E. F., *B.* **23**, 935). Löst man 5 g krystallisiertes Calciumsalz mit der berechneten Menge Salzsäure in Wasser zu 50 ccm, so beträgt nach 10 Minuten $[\alpha]_D$: —10,56° (SCHNELLE, TOLLENS, *A.* **271**, 85); löst man 1,5 g Calciumsalz in n-Salzsäure zu 30 ccm, so beträgt in einem 3 dm-Rohr bei ca. 15° nach 10 Minuten $\alpha = -1°18'$ (BERTRAND). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (KI., *B.* **14**, 2529). Durch Einw. von Silberoxyd entstehen CO_2, Oxalsäure und Glykolsäure (KI., *B.* **13**, 2307). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Schleimsäure oxydiert (BA., HL.; E. F., *B.* **24**, 3625). Durch Oxydation des Calciumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd + Ferriacetat entsteht d-Lyxose (RUFF, OLLENDORF, *B.* **33**, 1799). Wird von konz. Jodwasserstoffsäure zu γ-Caprolacton reduziert (KI., *B.* **18**, 1555). Das Lacton gibt bei der Reduktion durch Natriumamalgam in saurer Lösung d-Galaktose (E. F., *B.* **23**, 935). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure (B., HL., *A.* **122**, 107). Geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im geschlossenen Gefäß auf 150° zum Teil in d-Talonsäure über (E. F., *B.* **24**, 3622); hierbei entsteht als Nebenprodukt Oxymethyl-brenzschleimsäure $C_6H_6O_4$ (Syst. No. 2614) (E. F., *B.* **27**, 1526). Das Calciumsalz gibt mit Formaldehyd und Salzsäure Diformal-d-galaktonsäure (CL., T.).

$NH_4C_6H_{11}O_7$. Große Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol (BA., HL., *A.* **122**, 99). Zersetzt sich bei 106° (KI., *B.* **18**, 1554). — $NaC_6H_{11}O_7 + 2H_2O$. Kleine Prismen (BA., HL.). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Monoklin (sphenoidische) Tafeln (HAUSHOFER, *B.* **14**, 651; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 455). Verliert 4 Mol. Wasser bei 100° (BA., HL., *A.* **122**, 101; KI., *B.* **18**, 1554; SCHN., T., *A.* **271**, 82), jedoch auch schon bei längerem Liegen an der Luft oder über H_2SO_4 (SCHN., T.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,76 Tle. (SCHN., T.). $[\alpha]_D$: ca. +2,85° (in konz. wäßr. Lösung) (SCHN., T.). — Basisches Calciumsalz (?) (HL., *A.* **158**, 259). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + xH_2O$. Monoklin (sphenoidisch) (HAUSHOFER, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 455). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln (aus konz. heißer Lösung). Sehr wenig löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 140° (BA., HL., *A.* **122**, 104). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + 4H_2O$. *B.* Bei freiwilligem Verdunsten verdünnter Lösungen. Krystallbüschel. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (BA., HL.). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + 9H_2O$. Krystalle (BERTRAND). — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2 + 4PbO$ (?). Durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (BA., HL., *A.* **122**, 106).

Diformal-d-galaktonsäure $C_8H_{12}O_7 + 2H_2O$ s. Syst. No. 3017.

Tetraacetyl-d-galaktonsäure $C_{14}H_{20}O_{11} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2568) entsteht beim Erhitzen von d-Galaktonsäure bezw. ihrem Lacton mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 2830).

Äthylester der d-Galaktonsäure $C_8H_{16}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die $CaCl_2$-Verbindung des Esters entsteht beim Sättigen von 1 Tl. galaktonsaurem Calcium,

verteilt in 3—4 Tln. absolutem Alkohol, mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (KOHN, *M.* **16**, 334). — $2C_8H_{16}O_7+CaCl_2$. Krystallinisch. Sehr hygroskopisch. Wird beim Lösen in Wasser sofort zu d-Galaktonsäure verseift.

Pentaacetyl-d-galaktonsäure-äthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei $^1/_4$-stündigem Kochen von 1 Tl. $CaCl_2$-Verbindung des Galaktonsäureäthylesters mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid und wenig $ZnCl_2$ (KOHN, *M.* **16**, 337). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. — Liefert beim Verseifen mit Salzsäure, wie auch mit alkoholischer Kalilauge nur Galaktonsäure.

d-Galaktonsäure-amid $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen der unter Kühlung mit Ammoniak gesättigten absolut-alkoholischen Lösung von Pentaacetyl-d-galaktonsäureäthylester (KOHN, *M.* **16**, 341). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 172—173° (Zers.).

Pentaacetyl-d-galaktonsäure-nitril $C_{16}H_{21}O_{10}N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CN$. *B.* Aus d-Galaktoseoxim durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3103). — Weiße Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 135° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Wird durch ammoniakalisches Silberoxyd in d-Lyxose-bis-acetamid (Bd. II, S. 180) verwandelt.

β) ***l*-Galaktonsäure** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. S. 549). *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von dl-galaktonsaurem Strychnin krystallisiert erst das Salz der d-Galaktonsäure, gelöst bleibt jenes der l-Säure, das man durch Baryt zerlegt; man entfernt den Baryt durch Schwefelsäure, neutralisiert die freie Säure mit Calciumcarbonat und verdunstet in der Kälte; beim Auskochen des auskrystallisierten Salzes mit Wasser löst sich wesentlich das Salz der l-Säure (E. FISCHER, HERTZ, *B.* **25**, 1258). — Chemisches Verhalten ganz wie bei der d-Säure. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2+5H_2O$. Ist dem Salz der d-Säure in Krystallform und Löslichkeit sehr ähnlich.

γ) ***dl*-Galaktonsäure** (Formel I + Formel II, s. S. 549). *B.* Bei der Reduktion von Schleimsäurelacton durch Natriumamalgam (E. FISCHER, HERTZ, *B.* **25**, 1249). — *Darst.* Man dampft die Lösung von 150 g reiner Schleimsäure in ca. 9 Liter Wasser auf $1^1/_2$ Liter ein, filtriert und trägt in das durch Schwefelsäure stets schwach sauer gehaltene Filtrat bei 0° $2^1/_2$%iges Natriumamalgam in Portionen von je 100 g ein; nach Verbrauch von 800 g setzt man die Reduktion in schwach alkalischer Lösung fort, bis 12 Volume der Lösung 1 Volum gebräuchlicher FEHLINGscher Lösung nicht mehr vollständig reduzieren. Das Filtrat vom Quecksilber neutralisiert man mit Schwefelsäure, dampft es dann bis zur beginnenden Ausscheidung von Natriumsulfat ein, fügt 50 g konz. Schwefelsäure und darauf die siebenfache Menge heißen 96%igen Alkohols hinzu; nach dem Erkalten filtriert man, verjagt aus dem Filtrat den Alkohol und kocht den Rückstand mit Bariumcarbonat. Die Lösung des Bariumsalzes zerlegt man genau durch Schwefelsäure (E. F., H.). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung geht die freie Säure zum Teil in ihr Lacton (Syst. No. 2568) über. Wird durch Kochen ihres Lactones mit Strychnin in die d- und l-galaktonsauren Salze gespalten. Das Lacton wird durch Salpetersäure zu Schleimsäure oxydiert, durch Natriumamalgam in saurer Lösung zu dl-Galaktose reduziert. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2+2^1/_2H_2O$ (bei 100°). Mikroskopische Prismen. Löslich in 40—45 Tln. siedendem Wasser, die Lösung krystallisiert erst wieder nach starkem Eindampfen. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2+2^1/_2H_2O$ (bei 100°). Sehr feine Nadeln. — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2+H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem.

2. Heptanpentol-(2.3.4.5.6)-säuren-(1), α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-hexan-α-carbonsäuren, α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-önanthsäuren $C_7H_{14}O_7 = CH_3\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$.

a) ***α*-Rhamnohexonsäure** („Isodulcitcarbonsäure")

$$C_7H_{14}O_7 = CH_3\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CO_2H$$ (zur Konfiguration vgl. Bd. I, S. 932, Anm. 1).

B. Aus Rhamnose und Blausäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* **21**, 1658; WILL, PETERS, *B.* **21**, 1815). Bei 4-stündigem Erhitzen von β-Rhamnohexonsäurelacton mit Pyridin und Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—155° (E. F., MORRELL, *B.* **27**, 390). — *Darst.* Man löst 100 g Rhamnose in 200 ccm Wasser, fügt 60 g 50%ige Blausäure hinzu und erwärmt im verschlossenen Gefäß 5—6 Stunden auf 40°; dann verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand

in 1 Liter Wasser und dampft nach Zusatz von 150 g krystallisiertem Barythydrat ab; der ammoniakfreie Rückstand wird auf $1^1/_2$ Liter gebracht und der gelöste Baryt durch CO_2 gefällt (E. F., T., *B.* **21**, 1658, 2174; W., P.). — Die freie Säure geht beim Eindampfen ihrer Lösung in das Lacton (Syst. No. 2568) über (E. F., T., *B.* **21**, 1659; E. F., PILOTY, *B.* **23**. 3104). Das Lacton geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im Autoklaven auf 150° bis 155° zum Teil in β-Rhamnohexonsäure (s. u.) über (E. F., Mo.). Es gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) Schleimsäure (E. F., Mo.; vgl. W. MAYER, TOLLENS, *B.* **40**, 2438), bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung α-Rhamnohexose (Bd. I, S. 932) (E. F., P.). Das Bariumsalz wird durch konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Önanthsäure reduziert (E. F., T., *B.* **21**, 2175). Rhamnohexonsäure oder deren Lacton vereinigt sich nicht mit Formaldehyd (WEBER, TOLLENS, *B.* **30**, 2512; *A.* **299**, 327). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: $+6°$ (4,2 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung (VAN EKENSTEIN, JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* **21**, 384). — $Ca(C_7H_{13}O_7)_2$. Gummiartig (W., P.). — $Ba(C_7H_{13}O_7)_2$ (bei 100°). Feine Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem, unlöslich in absolutem Alkohol (E. F., T., *B.* **21**, 1659). Eignet sich zur Reinigung, nicht aber zur Trennung von der β-Rhamnohexonsäure (E. F., Mo., *B.* **27**, 386). — $Cd(C_7H_{13}O_7)_2$ (bei 105°). Glänzende Blättchen. Löst sich bei 14° in 271 Tln. und bei Siedehitze in ca. 20 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. Eignet sich gut zur Trennung der α- von der β-Rhamnohexonsäure (E. F., Mo.).

b) ***β-Rhamnohexonsäure*** $C_7H_{14}O_7 = CH_3\cdot C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(OH)(H)-C(OH)(H)-C(OH)(H)\cdot CO_2H$ [oben: OH OH H H H; unten: H H OH OH OH] (zur Konfiguration vgl. Bd. I, S. 932, Anm. 1). — *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von 100 g α-Rhamnohexonsäurelacton mit 80 g Pyridin und 500 g Wasser im Autoklaven auf 150—155°. Man verdünnt die filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und kocht zur Verjagung des Pyridins mit 100 g Ätzbaryt; beim Eindampfen der mit CO_2 behandelten Lösung scheidet sich zunächst das Bariumsalz der α-Rhamnohexonsäure aus; man verdünnt das Filtrat davon mit Wasser, fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, kocht das Filtrat vom Bariumsulfat zunächst mit Tierkohle, dann mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd, leitet $^1/_2$ Stunde lang CO_2 ein und filtriert heiß; beim Stehen des Filtrats scheidet sich der größte Teil der noch vorhandenen α-Säure als Cadmiumsalz aus, der Rest krystallisiert beim Eindampfen; die Mutterlauge davon wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Säure in ca. 10 $^0/_0$iger wäßr. Lösung mit Brucin gekocht und dann eingedunstet; man rührt den sirupösen Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol an, gießt ab, löst das Salz in heißem absoluten Alkohol und fällt durch Äther. Das Brucinsalz wird dann durch Baryt in das Bariumsalz verwandelt, das gereinigte Bariumsalz durch Schwefelsäure zerlegt (E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 387). — Geht beim Eindampfen ihrer Lösungen in das Lacton (Syst. No. 2568) über. Dieses verwandelt sich beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—155° zum Teil in α-Rhamnohexonsäure. Es wird durch Salpetersäure (D: 1,2) zu l-Taloschleimsäure oxydiert, durch Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung zu β-Rhamnohexose (Bd. I, S. 932) reduziert. — Calciumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — Cadmiumsalz. Amorph. Unlöslich in absolutem Alkohol, ziemlich leicht löslich in 70 $^0/_0$igem Alkohol, sehr leicht in Wasser.

c) ***Fucohexonsäure*** $C_7H_{14}O_7 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(OH)(H)-CH(OH)\cdot CO_2H$ [oben: H H OH; unten: OH OH H]. *B.* Aus Fucose beim Stehen mit Blausäure und etwas Ammoniak; man verseift das Produkt mit Barytwasser (W. MAYER, TOLLENS, *B.* **40**, 2436). — Gibt beim Eindampfen der wäßr. Lösung einen Sirup, der allmählich zu Fucohexonsäurelacton (Syst. No. 2568) krystallisiert. — Dieses gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure und eine andere Säure, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich ist. — $Ca(C_7H_{13}O_7)_2$. Tafeln (aus Wasser + Alkohol). — $Ba(C_7H_{13}O_7)_2$ (bei 100°). Silberweiße Blättchen. Krystallisiert wasserhaltig, verliert aber das Krystallwasser beim Stehen an der Luft. — $Cd(C_7H_{13}O_7)_2 + 2H_2O$. Nadelbüschel.

3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_7$.

1. ***4-Methylsäure-heptanpentol-(1.2.4.6.7) (?), $\alpha.\beta.\delta.\zeta.\eta$-Pentaoxy-heptan-$\delta$-carbonsäure (?), Bis-[$\beta.\gamma$-dioxy-propyl]-glykolsäure (?)*** $C_8H_{16}O_7 = [HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Findet sich unter den Produkten der Oxydation des α-oxy-diallylessigsauren Kaliums durch 1 $^0/_0$ige $KMnO_4$-Lösung (FOKIN, Ж. **22**, 530; *J. pr.* [2] **48**, 529). — Nicht in freiem Zustande bekannt; geht sofort in das Lacton (Syst.

No. 2568) über. — $Ca(C_8H_{15}O_7)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Ist bei 120° wasserfrei. — $Ba(C_8H_{15}O_7)_2$. Gelbliche glasartige Masse. Schmilzt gegen 84°.

2. ***4-Methylsäure-heptanpentol-(1.2.4.6.7 oder 2.3.4.5.6), α.β.δ.ζ.η- oder β.γ.δ.ε.ζ-Pentaoxy-heptan-δ-carbonsäure, Bis-[β.γ- oder α.β-dioxy-propyl]-glykolsäure*** $C_8H_{16}O_7$ = $[HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CO_2H$ oder $[CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)]_2C(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FOKIN, Ж. **22**, 535; *J. pr.* [2] **48**, 533. — *B.* Bei der Oxydation von α-Oxy-diallylessigsäure mit Salpetersäure (D: 1,155) auf dem Wasserbade (BULITSCH, Ж. **19**, 75; *J. pr.* [2] **39**, 65). — Die freie Säure geht beim Verdunsten ihrer Lösungen in das Lacton (Syst. No. 2568) über (B.). Das Calciumsalz wird schon bei der schwächsten Einw. von $KMnO_4$ (in 1%iger alkalischer Lösung bei starker Kühlung) zu CO_2 und Oxalsäure oxydiert (B.). — $Ca(C_8H_{15}O_7)_2$ (im Exsiccator getrocknet). *B.* Durch Sättigen einer wäßr. Lösung des Lactons mit Calciumcarbonat in der Kälte. Amorph. Geht bei 100° in $Ca(C_8H_{13}O_6)_2$ über und löst sich dann viel schwerer in Wasser als das ursprüngliche Salz (B.). — $HO\cdot CaC_8H_{15}O_7$ (im Exsiccator getrocknet). *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung des Lactons mit Calciumcarbonat. Amorph. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt. Geht bei 100° in $CaC_8H_{12}O_6$ über (B.). — $Ba(C_8H_{15}O_7)_2$. *B.* und Eigenschaften wie bei $Ca(C_8H_{15}O_7)_2$ (B.). — $HO\cdot BaC_8H_{15}O_7$. *B.* und Eigenschaften wie bei $HO\cdot CaC_8H_{15}O_7$ (B.). — $Ba_3(OH)_2(C_8H_{14}O_7)_2$ (im Exsiccator getrocknet). *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung des Lactons mit Ätzbaryt. Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser. Geht bei 100° in $Ba_3(C_8H_{13}O_7)_2$ über und ist dann unlöslich in Wasser (B.)

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_7$.

1. ***Pentantriol-(2.3.4)-disäuren, α.β.γ-Trioxy-propan-α.γ-dicarbonsäuren, α.β.α'-Trioxy-glutarsäuren*** $C_5H_8O_7$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Ribotrioxyglutarsäure*** $C_5H_8O_7$ = $HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen von 10 g Ribonsäurelacton (Syst. No. 2548; vgl. auch Ribonsäure, S. 473) mit 25 g Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 4222). Man erwärmt d-Ribose mit $2^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,2) 8 Stunden auf 40° und dampft rasch auf dem Wasserbad ein (LEVENE, JACOBS, *B.* **42**, 3248). — Geht schon beim Verdunsten der wäßr. Lösung im Vakuum in die Lactonsäure $C_5H_6O_6$ (Syst. No. 2625) über. Diese gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor Glutarsäure (E. F., P.). — Calciumsalz. Krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, quillt beim Kochen auf (L., J.).

b) ***Arabotrioxyglutarsäuren*** $C_5H_8O_7$ =

$$\text{I. } HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } HO_2C\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***d-Trioxyglutarsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). — *B.* Durch 6-stündiges Erwärmen von d-Arabinose mit $2^1/_2$ Teilen Salpetersäure (D: 1,2) auf 35° und Eindampfen auf dem Wasserbad (RUFF, *B.* **32**, 558). Aus Fucose mit Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad (W. MAYER, TOLLENS, *B.* **40**, 2435; TOLLENS, RORIVE, *B.* **42**, 2009; *C.* **1909** II, 591). Beim Aufbewahren konz., schwach saurer Rohrzuckerlösungen in heißen Räumen, neben anderen Produkten (v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3060; **32**, 1213). Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Salepschleims mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung (HILGER, *B.* **36**, 3201). — Krystalle (aus Aceton). F: 128° (korr.) (RU.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Aceton (RU.). $[\alpha]_D^{20}$: +22,88° (in Wasser; c = 5,127) (RU.); $[\alpha]_D$: +27,6° (in Wasser; 0,3158 g in 10 ccm Lösung), +21,6° (1,3889 g Kaliumsalz mit Salzsäure in 20 ccm Lösung) (T., RO., *C.* **1909** II, 591; *Zeitschr. des Vereins d. deutschen Zuckerind.* **59**, 583). — $K_2C_5H_6O_7$. Krystalle. $[\alpha]_D$: —8,71° (1,6726 g in 20 ccm wäßr. Lösung) (T., RO., *C.* **1909** II, 591; *Zeitschr. des Vereins d. deutschen Zuckerind.* **59**, 582). — $Ag_2C_5H_6O_7$ (T., RO.). — $SrC_5H_6O_7 + 3H_2O$. Aus der wäßr. Lösung durch Alkohol fällbar (M., T.). — $BaC_5H_6O_7$ (bei 100°) (v. L., *B.* **26**, 3060).

β) ***l-Trioxyglutarsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.). — *B.* Man digiriert 1 Tl. l-Arabinose mit $2^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,2) bei 35°, verjagt alle Salpetersäure,

löst den Rückstand in Wasser, kocht mit Calciumcarbonat, filtriert heiß und zersetzt das Calciumsalz durch Oxalsäure (KILIANI, *B.* **21**, 3007). Aus Rhamnose durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 50° (WILL, PETERS, *B.* **22**, 1698; vgl. MALIN, *A.* **145**, 197) oder mit Salpetersäure (D: 1,15) bei 85—90° (TOLLENS, RORIVE, *B.* **42**, 2010; *C.* **1909** II, 591). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127° (KI.). Für eine 9,59°/₀ige wäßr. Lösung der Säure aus l-Arabinose ist $[\alpha]_D^{20}$: —22,7° (E. FISCHER, *B.* **24**, 1845); $[\alpha]_D$: —24,9° (0,6540 g in 20 ccm wäßr. Lösung), —21,4° (1,1943 g Kaliumsalz mit Salzsäure in 20 ccm wäßr. Lösung) (TOL., ROR., *C.* **1909** II, 591; *Zeitschr. des Vereins d. deutschen Zuckerind.* **59**, 583). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,32 \times 10^{-3}$ (ROTH, *B.* **32**, 560). Leitfähigkeit und Gefrierpunkt wäßr. Lösungen des Magnesium-, Nickel- und Kobaltsalzes: TOWER, *Am. Soc.* **27**, 386. — Trioxyglutarsäure reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (KI.). Nachweis durch Alkaloidsalze: NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 59 Anm. — $K_2C_5H_6O_7$. Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *B.* **21**, 3280; WILL, PETERS, *B.* **22**, 1699; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 407). $[\alpha]_D^{15}$: +9,35° (in Wasser; 1,5981 g in 14,7112 g Lösung) (W., P.); $[\alpha]_D$: +8,5° (1,8584 g in 20 ccm wäßr. Lösung) (TOLLENS, RORIVE, *C.* **1909** II, 591; *Zeitschr. des Vereins d. deutschen Zuckerind.* **59**, 583). — $Ag_2C_5H_6O_7$. F: 173° (W., P.). — $CaC_5H_6O_7 + 3H_2O$ (W., P.). — $BaC_5H_6O_7$ (W., P.). — $PbC_5H_6O_7 + H_2O$ (W., P.).

γ) ***dl-Trioxyglutarsäure*** (Formel I + II, S. 552). — *B.* Aus gleichen Teilen d- und l-Säure in Aceton (RUFF, *B.* **32**, 558). — Krystalle (aus Aceton). F: 154,5° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, ziemlich leicht in Aceton. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,9 \times 10^{-4}$ (ROTH, *B.* **32**, 560). — $K_2C_5H_6O_7$. Prismen (RU.).

c) ***Xylotrioxyglutarsäure*** $C_5H_8O_7$ = $HO_2C \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} — \overset{H}{\underset{OH}{C}} — \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stündigem Erwärmen von 1 Tl. Xylose mit $2^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf 40° (E. FISCHER, *B.* **24**, 1842). Bei 48-stündigem Erwärmen von 4 g Isorhamnonsäurelacton (Syst. No. 2548; vgl. auch Isorhamnonsäure, S. 477) mit 16 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 50—55° (E. FISCHER, HERBORN, *B.* **29**, 1965). Aus Oxyglykonsäure (Syst. No. 321) mit $2^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,21) bei 60° (BOUTROUX, *C. r.* **127**, 1225). — Krystalle (aus Essigester); F: 152° (Zers.) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 4224). Außerordentlich leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer in heißem Aceton, fast unlöslich in Äther und Chloroform (E. F.). Optisch inaktiv (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 389,5 Cal. (FOGH, *C. r.* **114**, 923). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,6 \times 10^{-4}$ (ROTH, *B.* **32**, 560). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung (E. F.). Geht beim Abdampfen der wäßr. Lösung nicht in eine Lactonsäure über (E. F., P.). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Glutarsäure (E. F.). Mit Phenylhydrazin erhält man das neutrale Phenylhydrazid (farblose Blättchen; sintert gegen 175°, zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 210°; sehr wenig löslich in heißem Wasser und Alkohol) (E. F.). — $K_2C_5H_6O_7$. Krystalle (aus konz. Lösung auf dem Wasserbad) (RUFF, *B.* **32**, 559). — $K_2C_5H_6O_7 + 2H_2O$. Tafeln oder Prismen (aus wenig Wasser) (E. FISCHER, *B.* **24**, 1843). — $CaC_5H_6O_7$ + aq. Sehr wenig löslich in Wasser (E. F.). — $CaC_5H_6O_7 + 2H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser) (BOUTROUX, *C. r.* **127**, 1225). — $CaC_5H_6O_7 + 3H_2O$. Aus der wäßr. Lösung durch Fällen mit Alkohol (B.).

Monoformal-trioxyglutarsäure $C_6H_8O_7$ s. Syst. No. 2891.

d) ***Präparate von Trioxyglutarsäure, deren Einheitlichkeit fraglich ist.***

α) Cassonsäure $C_5H_8O_7$. Wahrscheinlich eine unreine Trioxyglutarsäure (vgl. MAQUENNE, Les sucres et l urs principaux dérivés [Paris 1900], S. 911). — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Rohrzucker (SIEWERT, *J.* **1859**, 548) oder Glykonsäure (HÖNIG, *J.* **1879**, 667) durch Salpetersäure. — Dicker rötlicher Sirup. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Bildet keine sauren Salze. — $BaC_5H_6O_7$ (bei 98°). Niederschlag. Zersetzt sich bei 112—115°.

β) Trioxyglutarsäure aus d-Sorbose von DESSAIGNES, Aposorbinsäure $C_5H_8O_7$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Traubensäure, d-Weinsäure, Mesoweinsäure und Oxalsäure bei der Oxydation von d-Sorbose durch Salpetersäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* **2**, 243). — Blättchen oder dünne Rhomboeder. Schmilzt unter Wasserverlust bei 110°. 1 Tl. Säure löst sich in 1,63 Tln. Wasser von 15°. — Saures Ammoniumsalz, Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_5H_6O_7$. Amorph. — $CaC_5H_6O_7$ + $4H_2O$. — $PbC_5H_6O_7 + PbO$. Nicht krystallinisch.

γ) Trioxyglutarsäure aus d-Sorbose von KILIANI, SCHEIBLER $C_5H_8O_7$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Sorbose mit Salpetersäure (D: 1,39) bei 35°

(KILIANI, SCHEIBLER, *B.* **21**, 3278). — Reduziert alkalische Kupferlösung nicht. — $K_2C_5H_6O_7$. Gleicht krystallographisch dem Kaliumsalz der l-Trioxyglutarsäure (HAUSHOFER, *B.* **21**, 3279).

2. ***2-Methylol-butandiol-(2.3)-disäure, α.β.γ-Trioxy-propan-α.β-dicarbonsäure, Oxymethyl-weinsäure*** $C_5H_8O_7 = HO_2C \cdot C(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Apiose oder von Apionsäure mit Salpetersäure (D: 1,2) (VONGERICHTEN, FR. MÜLLER, *B.* **39**, 236). — Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd Glykolsäure und Spuren von Ameisensäure, aber keine Essigsäure. — $CaC_5H_6O_7$. $[\alpha]_D^{20}$: $+6.58^0$ (in Wasser; c = 1,90).

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_7$.

1. ***Hexantriol-(2.3.4)-disäuren, α.β.γ-Trioxy-butan-α.δ-dicarbonsäuren, α.β.β'-Trioxy-adipinsäuren*** $C_6H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende α.β.β'-Trioxy-adipinsäure*** von KILIANI $C_6H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stündigem Erwärmen von Digitalonsäurelacton mit 2 Tln. konz. Salpetersäure (D: 1,4) auf 35°; man reinigt über das Calcium-, Chinin- und Bariumsalz (KILIANI, *B.* **38**, 3622). — Derbe Tafeln (aus Wasser). F: 123° bis 127°. Dreht stark nach links. — Die neutralen Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze krystallisieren nicht. — $CuC_6H_8O_7 + 4H_2O$. Hellblaue Krusten von derben verwachsenen Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $ZnC_6H_8O_7 + 4H_2O$. Krystalle. Mäßig löslich in Wasser.

b) ***Inaktive α.β.β'-Trioxy-adipinsäure*** (?) von LIMPRICHT $C_6H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Kochen von α.β.β'-Tribrom-adipinsäure (?) (vgl. Bd. II, S. 655) mit Barytwasser (LIMPRICHT, *A.* **165**, 269). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. — $BaC_6H_8O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 85°). Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht ganz unlöslich in Alkohol.

2. ***Hexantriol-(2.3.5)-disäuren, α.β.δ-Trioxy-butan-α.δ-dicarbonsäuren, α.β.α'-Trioxy-adipinsäuren*** $C_6H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α.β.α'-Trioxy-adipinsäure aus Metasaccharin, Metasaccharonsäure*** $C_6H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KILIANI, LOEFFLER, *B.* **38**, 2668 Anm. 1. — *B.* und *Darst.* Man erwärmt Metasaccharin (Syst. No. 2548; vgl. auch Metasaccharinsäure, S. 477) mit 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf 50°, verdampft nach beendigter Oxydation auf die Hälfte des ursprünglichen Volums, läßt ca. 24 Stunden in der Kälte stehen, löst die ausgeschiedenen Krystalle in Wasser, fällt mit Kalk die beigemengte Oxalsäure aus und konzentriert (KILIANI, *B.* **18**, 644, 1555). — Monokline (HAUSHOFER, *B.* **18**, 1555) Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 146° unter Wasserabspaltung (K., *B.* **18**, 1556). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (K., *B.* **18**, 644). $[\alpha]_D$: $+22,6^0$ (in wäßr. Lösung; c = 4,405) (K., EISENLOHR, *B.* **42**, 2605 Anm. 2). — Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Adipinsäure reduziert (K., *B.* **18**, 645; K., E., *B.* **42**, 2606). — $CuC_6H_8O_7 + 4H_2O$ (K., *B.* **18**, 1557; **41**, 2658). Hellblaue Kügelchen. — $Ag_2C_6H_8O_7$. Schmale, in der Mitte eingeschnürte Täfelchen (K., *B.* **18**, 1557). — $CaC_6H_8O_7 + 5H_2O$ (K., *B.* **18**, 1556; **41**, 2658). Sechsseitige Lamellen (bei langsamer Abscheidung) oder wetzsteinähnliche Formen (bei rascher Abscheidung). Sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, schwer in Essigsäure. Gibt mit überschüssigem Calciumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz. — $ZnC_6H_8O_7 + 4H_2O$ (K., *B.* **18**, 1557; **41**, 2658). Sechsseitige Täfelchen. — Bleisalz. Rechteckige Täfelchen (aus verdünnter Lösung) (K., *B.* **18**, 1557).

b) ***Rechtsdrehende α.β.α'-Trioxy-adipinsäure aus Milchzucker*** $C_6H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KILIANI, EISENLOHR, *B.* **42**, 2606. — *B.* und *Darst.* Man dampft die Lösung, welche bei der Einw. von Calciumhydroxyd auf Milchzucker erhalten wird, nach Entfernung des Iso- und Metasaccharins und des überschüssigen Kalks zur Trockne ein, extrahiert nacheinander mit absolutem Äther, 1 Tl. absolutem Alkohol + 2 Tln. chlorcalciumtrocknem Äther, dann mit gleichen Teilen dieser Lösungsmittel und schließlich mit absol. Alkohol und oxydiert den Rückstand der letzteren Lösung mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 35—45° (KILIANI, *B.* **41**, 2655). — Säulen und Täfelchen (aus Wasser). F: 159—160° (K.). $[\alpha]_D$: $+17,7^0$ (in wäßr. Lösung; c = 3,752) (K., E.). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor Adipinsäure (K., E.). — $CuC_6H_8O_7 + 5H_2O$. Hellblaue Krystalle (K.). — $CaC_6H_8O_7 + 5H_2O$. Säulen (K.). — $ZnC_6H_8O_7 + 4H_2O$. Krystallwarzen (K.). — Cadmiumsalz. Säulen (K.).

3. ***2-Methyl-pentantriol-(2.3.4)-disäure. α.β.γ-Trioxy-butan-α.γ-dicarbonsäure, α.β.α'-Trioxy-α-methyl-glutarsäure. Saccharonsäure*** $C_6H_{10}O_7$ = $HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure (Saccharon $C_6H_8O_6$, Syst. No. 2625) entsteht bei mehrtägigem Erwärmen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ (Syst. No. 2548; vgl. auch Saccharinsäure, S. 478) mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,375) auf 35°; man engt die stark verdünnte Flüssigkeit ein, wiederholt das Verdünnen und Einengen bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure, löst den Trockenrückstand in viel Wasser, fällt die vorhandene Oxalsäure durch die theoretische Menge Kalk, dampft ein und behandelt den Rückstand mit Äther (KILIANI, *A.* **218**, 363). Aus d-Glykuronsäure in Wasser bei längerem Stehen mit Kalk (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **44**, 104). — Die freie Säure scheint nicht zu existieren; beim Verdunsten der wäßr. Lösung hinterbleibt ihre Lactonsäure: das Saccharon (Syst. No. 2625) (K.). Saccharon reduziert alkalische Kupferlösung nicht (K.). Durch Oxydation mit Ag_2O entsteht Essigsäure (K.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert es erst trans-α-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 775) (K., LOEFFLER, *B.* **38**, 2668), dann α-Methyl-glutarsäure (K.). — Die Salze der Saccharonsäure entstehen beim Kochen des Saccharons mit Alkalien oder Erden (K.). Die Alkalisalze werden durch Bleizucker gefällt (K.). — $(NH_4)_2C_6H_8O_7$ (im Vakuum getrocknet). Krystalle (K.). — $Ag_2C_6H_8O_7$ (im Vakuum getrocknet). Flockiger Niederschlag. Wird bei 100° schwarz (K.). — $CaC_6H_8O_7$ (bei 100°). Gummiartig (K.).

4. ***3-Methylsäure-pentantriol-(3.4.5 oder 2.3.5)-säure-(1), β.γ.δ- oder α.β.δ-Trioxy-butan-α.β-dicarbonsäure, Parasaccharonsäure*** $C_6H_{10}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die zugehörige Lactonsäure (Parasaccharon, Syst. No. 2625) entsteht aus Parasaccharin (Syst. No. 2548; vgl. auch Parasaccharinsäure, S. 479) mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 45—55° (KILIANI, LOEFFLER, *B.* **37**, 3613). — Aus dem Parasaccharon erhält man mit 2 Mol. Kalilauge das Kaliumsalz der Parasaccharonsäure. — $CuC_6H_8O_7 + H_2O$. Hellblaue Warzen oder Nädelchen (K., L.). — Magnesiumsalz. Rechteckige Krystalle (K., L., MATTHES, *B.* **40**, 2999). — $CaC_6H_8O_7 + 5H_2O$. Blättrige Krystalle (K., L.). — $BaC_6H_8O_7$. Krystallwarzen (K., L., M.). — $ZnC_6H_8O_7 + 1^1/_2H_2O$. Kügelchen (K., *B.* **41**, 2656 Anm. 2).

3. **3-Methylsäure-hexantriol-(3.5.6)-säure-(1), β.δ.ε-Trioxy-pentan-α.β-dicarbonsäure** $C_7H_{12}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Oxydation der α-Oxy-diallylessigsäure (S. 390) durch 1%ige Kaliumpermanganatlösung (FOKIN, Ж. **22**, 527; *J. pr.* [2] **48**, 522). — Nicht in freiem Zustande bekannt. Geht, aus den Salzen abgeschieden, sofort in die zugehörige Lactonsäure (Syst. No. 2625) über. — $CaC_7H_{10}O_7$. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_7H_{10}O_7$ (bei 120°). Gummi.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

1. **2-Methylsäure-butanol-(2)-disäure, α-Oxy-äthan-α.α.β-tricarbonsäure, α-Oxy-α-carboxy-bernsteinsäure** $C_5H_6O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Oxalessigester durch Anlagerung von Blausäure und darauf folgende Verseifung (DURAND, *C. r.* **128**, 1525). — Gibt mit Kalkwasser keine Fällung. — $Ca_3(C_5H_3O_7)_2 + 5^1/_2H_2O$. Krystalle.

Äthyläthersäure, α-Äthoxy-α-carboxy-bernsteinsäure $C_7H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Chlor-äthan-α.α.β-tricarbonsäure-triäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (BISCHOFF, *A.* **214**, 51). — $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$. Voluminöser Niederschlag.

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_7$.

1. ***3-Methylsäure-pentanol-(2)-disäure. α-Oxy-propan-α.β.γ-tricarbonsäure, α-Oxy-β-carboxy-glutarsäure, α-Oxy-tricarballylsäure, Isocitronensäure*** $C_6H_8O_7 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Trichlormethylparaconsäure $CCl_3 \cdot \overline{CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$ (Syst. No. 2619) in Wasser mit Barytwasser. Man erwärmt das erhaltene Bariumsalz mit Eisessig, gibt Wasser hinzu, kocht, fällt aus der Lösung das Barium genau mit Schwefelsäure aus, filtriert und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand erstarrt nach mehrwöchigem Stehen im Vakuumexsiccator

krystallinisch. Man löst die Krystallmasse in Aceton, filtriert und verdampft das Lösungsmittel. Es hinterbleibt ein Gemisch der Isocitronensäure und der zugehörigen Lactonsäure $HO_2C \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ (Lactoisocitronensäure, s. Syst. No. 2621) (FITTIG, *A.* **255**, 48). Man erhält das Calciumsalz der Isocitronensäure, wenn man Kalkwasser in eine heiße wäßr. Lösung der Isocitronensäure bis zur bleibenden alkalischen Reaktion einträgt und die Lösung längere Zeit sieden läßt (F., *A.* **255**, 50). Das Natriumsalz entsteht bei der Verseifung des Isocitronensäuretriäthylesters mit wäßr.-alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (WISLICENUS, NASSAUER, *A.* **285**, 7). — Die Isocitronensäure selbst ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Sie geht beim Stehen im Vakuumexsiccator teilweise, bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° vollständig in Lactoisocitronensäure über (F.). — $Na_3C_6H_5O_7$. Weißer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser (W., N.). — $Ag_3C_6H_5O_7$. Hellbraunes amorphes Pulver (F.). — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (F.). — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser (F.).

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 10 g Oxalbernsteinsäureester mit 200 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (WISLICENUS, NASSAUER, *A.* **285**, 7). — Öl. Siedet unter gewöhnlichem Druck etwas oberhalb 260° unter Zers. Kp_{14}: 149—150°. Schwer löslich in Wasser.

2. ***3-Methylsäure-pentanol-(3)-disäure, β-Oxy-propan-α.β.γ-tricarbonsäure, β-Oxy-β-carboxy-glutarsäure, β-Oxy-tricarballylsäure, Citronensäure*** (Acidum citricum) $C_6H_8O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. SCHEELE (*Crells Annalen* **1784** II, 1) stellte als erster die Citronensäure in krystallisiertem Zustande dar.

Vorkommen.

Die Citronensäure ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 436). Sie findet sich in Pilzen, so in Boletus igniarius L., in Amanita muscaria Pers., in Agaricus tormentosus Fr. (DESSAIGNES, *A.* **89**, 120), im eßbaren Champignon (LEFORT, *J.* **1856**, 685), in der Trüffel (LEFORT, *J.* **1857**, 514). In den Kernen der Samen von Pinus cembra L. (SCHULZE, *L. V. St.* **67**, 83). Im Safte der Zuckerhirse (Sorghum saccharatum Pers.) (WILEY, MAXWELL, *J.* **1890**, 2205; CAL., *Am. Soc.* **15**, 144). Im Zuckerrohr (Saccharum officinarum L.) (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 437). Im Samen von Phalaris canariensis L. (HANAMANN, *J.* **1863**, 616). In der Frucht von Ananas sativus (ADET, *A. ch.* [1] **25**, 35; *Crells Annalen* **1800** II, 194). In den Zwiebeln von Allium cepa L. (FOURCROY, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **65**, 167). In den Zwiebeln von Scilla maritima L. (TILLOY, *J.* **1853**, 563). Im Wurzelstock von Convallaria majalis L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 99). Im Wurzelstock von Paris quadrifolia L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 100). In der Frucht von Vanilla planifolia Andr. (v. LEUTNER, *J.* **1871**, 815). In der grünen Schale der Walnuß (Juglans regia L.) (BRACONNOT, *A. ch.* [1] **74**, 310). In den Früchten von Fagus silvatica L. (BRANDL, v. RAKOWIECKI, *J.* **1864**, 607). In den Früchten von Castanea vesca Gaertn. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 136). In den Eicheln (BRACONNOT, *J.* **1849**, 486; *A. ch.* [3] **27**, 397). In dem Safte der unreifen Früchte von Morus nigra L.; 1 Liter Saft enthält 26,83 g Citronensäure (WRIGHT, PATTERSON, *Chem. N.* **37**, 6; *J.* **1878**, 963; *B.* **11**, 152). Im Samen von Cannabis sativa L. (FRANKFURT, *L. V. St.* **43**, 149). In der Frucht von Omphacomeria acerba D. C. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 165). Im Wurzelstock von Asarum europaeum L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 166). In der Rübe von Beta vulgaris var. Rapa (MICHAELIS, *J.* **1851**, 394; *J. pr.* [1] **54**, 184; **76**, 467; SCHRADER, *A.* **121**, 370); findet sich daher im Saturationsschlamm der Zuckerfabriken (ANDRLIK, *C.* **1900** II, 825). In der Wurzelknolle von Aconitum napellus L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 199). In den Früchten von Caulophyllum thalictroides Michx. (STOCKTON, ELDREDGE, *Chem. N.* **98**, 191). In der Rinde von Myristica malabarica Lam. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 218). Im Kraut und in der Wurzel von Eschscholtzia californica Cham. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 235). In der Wurzel von Chelidonium majus L. (HAITINGER, *M.* **2**, 485). Im eingetrockneten Milchsaft von Papaver somniferum L. (Opium) (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 238). In den Fruchtkapseln von Papaver somniferum L. (DESCHAMPS, *A. ch.* [4] **1**, 457). In Adlumia cirrhosa Raf. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 243). Im Samen von Sinapis alba L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 257). Im Kraut von Reseda luteola L. (CHEVREUL, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1833**, 192). Im Blattsaft von Drosera intermedia Hayre (STEIN, *B.* **12**, 1603). In den Früchten von Ribes rubrum L. (Johannisbeeren) (SCHEELE, *Crells*

Annalen **1785** II, 296; BÉRARD, *A. ch.* [2] **16**, 239; TILLOY, *Berzelius' Jahresberichte* **8**, 245; KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850; CHAUVIN, JOULIN, CANU, *C.* **1908** II, 735). In den Früchten von Ribes nigrum L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; CHAU., JOU., CA., *C.* **1908** II, 735). In den Früchten von Ribes grossularia L. (Stachelbeeren) (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; CHODNEW, *A.* **53**, 284; KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850). In den Früchten von Pirus communis L. (Birnen) (CHAU., JOU., CA., *C.* **1908** II, 735). In den Früchten von Pirus malus L. (Äpfeln) (CHAU., JOU., CA., *C.* **1908** II, 735). In den Früchten von Pirus aucuparia Gärtn. (LIEBIG, *A.* **5**, 141). In den Früchten von Pirus aria Ehrh. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296). In den Früchten von Pirus arbutifolia L. (REED, *Chem. N.* **99**, 303). In den Früchten von Eribotrya japonica Lindl. (BORNTRÄGER, *C.* **1902** I, 728; TAKAHASHI, *C.* **1906** II, 542). In den Früchten von Rubus chamaemorus L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; CECH, *J. pr.* [2] **22**, 400). In den Früchten von Rubus idaeus L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; KUNZ, *C.* **1905** II, 791; KRŽIŽAN, PLAHL, *C.* **1906** I, 1290; KAYSER, *C.* **1906** I, 1851; II, 169; KRŽIŽAN, *C.* **1906** II, 1517; HEMPEL, FRIEDRICH, *C.* **1907** I, 983). In den Früchten von Fragaria vesca L. (Walderdbeeren) (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296). In den Früchten von Fragaria elatior Ehrh. (PARIS, *Ch. Z.* **26**, 249; KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850). In den Früchten von Rosa canina L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296). In den Früchten von Prunus armeniaca L. (Aprikosen) (BLEY, *J. pr.* [1] **6**, 298; KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850). In den Früchten von Prunus persica Sieb. et Zucc. (KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850). In verschiedenen Pflaumenarten (CHAUVIN, JOULIN, CANU, *C.* **1908** II, 735). In den Früchten von Prunus avium L. (KEIM, *Fr.* **30**, 408; vgl. dagegen KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850). In den Früchten von Prunus cerasus L. (Kirschen) (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296). In den Blättern und der Rinde von Prunus cerasus L. (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **107**, 386; *B.* **3**, 238). In den Früchten von Prunus padus L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296). In den Früchten von Tamarindus indica L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **5**, 98, 104; K. MÜLLER, *Ar.* **221**, 42). Im Samen von Lupinus luteus L. (BEYER, *J.* **1872**, 804; E. SCHULZE, *Landwirtschaftliche Jahrbücher* **5**, 840). Im Samen von Lupinus albus L. (CAMPANI, GRIMALDI, *J.* **1888**, 2368; BELZUNG, *C.* **1894** II, 1051). In der Wurzel von Ononis spinosa L. (HLASIWETZ, *J. pr.* [1] **65**, 445). In dem Samen von Vicia sativa L. (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] **29**, 357). In dem Samen von Vicia faba L. (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] **29**, 357). In dem Samen von Pisum sativum L. (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] **29**, 357). In dem Samen von Phaseolus vulgaris L. (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] **29**, 357). In der Wurzel von Toddalia aculeata Pers. (SCHNITZER, *C.* **1862**, 22). In der Frucht von Citrus limonum Risso (Citronen) (SCHEELE, *Crells Annalen* **1784** II, 3); die frische Frucht enthält im Mittel 5,39 % Citronensäure, der Saft im Mittel 5,83 % Citronensäure (KÖNIG, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. I [Berlin 1903], S. 849). In dem Fruchtfleisch von Citrus aurantium Risso (Apfelsinen) (MESTRE, *J.* **1891**, 2760; SCURTI, DE PLATO, *C.* **1908** II, 1370). In der Frucht von Citrus bigaradia Loisl. (Pomeranzen) (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 398). In den Früchten von Citrus limetta Risso (vgl. KÖNIG, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. I [Berlin 1903], S. 844). In dem Fruchtsaft von Citrus bergamia Risso (WARINGTON, *J.* **1876**, 1092). In der Rinde von Toona febrifuga Rm. (LINDAU, *J.* **1861**, 768). In der Kamala (Stern- und Drüsenhaare der Früchte von Mallotus philippinensis Müll.-Arg.) (LEUBE, *J.* **1860**, 562). Im Fruchtfleisch der sauren Varietät von Mangifera indica L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 446). In den Früchten von Rhus coriaria L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 449). In der Frucht von Rhus aromatica Ait. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 453). In Ilex paraguariensis St. Hil. (KLETZINSKY, vgl. KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **231**, 618). In Evonymus atropurpurea Jacq. (CLOTHIER, HESCOTT, WENZELL; vgl. THIBAULT, *Ar.* **222**, 430). In Evonymus europaea L. (GRUNDNER, *J.* **1847/48**, 829). In der Rinde von Aesculus Hippocastanum L. (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **102**, 103). In den unreifen Beeren von Vitis vinifera L. (Weintrauben) (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; vgl. auch WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 472). In den Ranken und Blättern von Vitis vinifera L. (HILGER, GROSS, *J.* **1886**, 1815). Im Frühlingssaft des Weinstocks (Vitis vinifera L.) (WITTSTEIN, *J.* **1857**, 520). In den Beeren von Vitis silvestris L. (RIEGEL, *J.* **1847/48**, 829). In den Früchten von Carica papaya L. (PECKOLT, *J.* **1879**, 932). In den Früchten von Punica granatum L. (BORNTRÄGER, PARIS, *C.* **1898** I, 863). In den Früchten von Myrtus communis L. (RIEGEL, *J.* **1850**, 554). In den Früchten von Stenocalyx Michelii Bg. (PECKOLT, *C.* **1903** II, 1335). In den Früchten von Aralia hispida Vent. (GILCHRIST, *Chem. N.* **99**, 211). In den Blättern von Ledum palustre L. (WILLIGK, *A.* **84**, 364; *J. pr.* [1] **58**, 205). In den Blättern von Arctostaphylos uvaursi Spr. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena **1911**], S. 573). In den Früchten von Vaccinium myrtillus L. (Heidelbeeren) (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; KAYSER, *J.* **1883**, 1407; KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850). In den Früchten von Vaccinium vitis idaea L. (Preißelbeeren) (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; GRAEGER, *J.* **1871**, 813; **1873**, 590; KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850).

In den Früchten von Vaccinium oxycoccos L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296; APARIN, Ж. **35**, 811; *C.* **1903** II, 1450) zu 2,44—2,8% (KOSSOWITSCH, Ж. **19**, 273; *B.* **20** Ref., 549). In den Beeren von Vaccinium macrocarpum Ait. zu 1,4% (FERDINAND, *Jahresber. d. Agrikulturchemie* **1880**, 98). In den Blüten von Bassia latifolia Roxb., sowie in anderen Bassiaarten (KLINGER, BUJARD, *J.* **1887**, 2303). In geringer Menge in dem eingetrockneten Saft (Manna) von Fraxinus ornus Sibt. (FLÜCKIGER, *Ar.* **200**, 162). In den Früchten von Physalis Alkekengi L. (DESSAIGNES, CHAUTARD, *J.* **1852**, 670). In den Früchten von Capsicum annuum L. (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **6**, 130). In den Früchten von Capsicum tetragonum Mill. (PECKOLT, *C.* **1909** I, 1169). In den Keimen von Solanum tuberosum L. (BAUP, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1836**, 47). In den Knollen von Solanum tuberosum L. (BAUP, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1836**, 47; MICHAELIS, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1838**, 379). In den Beeren von Solanum dulcamara L. (SCHEELE, *Crells Annalen* **1785** II, 296). In den Früchten von Lycopersicum esculentum Mill. (BERTAGNINI, *J.* **1855**, 478; LANCASTER, *J.* **1860**, 562; PLUMMER, *J.* **1860**, 562 Anm. 1; BRIOSI, GIGLI, *C.* **1890** II, 10; ALBAHARY, *C. r.* **145**, 132). In den Früchten von Cyphomandra betacea (SILVESTRI, *C.* **1870**, 563). In den Blättern von Nicotiana tabacum L. (Tabak) (GOUPIL, *A. ch.* [3] **17**, 506; SCHLÖSING. *C. r.* **69**, 355; KISSLING, *Ch. Z.* **22**, 2; **23**, 2; **26**, 673; vgl. auch J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Bd. I [Berlin 1903], S. 1044, 1045, 1047). In dem Kraut von Veronica officinalis L. (ENZ, *J.* **1858**, 519). In den Blättern von Plantago major L. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 711). In der Rinde von Cephalanthus occidentalis L. (CLAASSEN, *C.* **1890** II, 326). Im Samen von Coffea arabica L. in sehr geringer Menge (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **56**, 95). In den Wurzeln von Morinda longiflora G. Don. (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **91**, 1908). In Richardsonia scabra St. Hil. (ROCHLEDER, WILLIGK, *J.* **1851**, 394; *J. pr.* [1] **56**, 72). Im Kraut von Galium mollugo L. (OEHREN, *Z.* **1867**, 28). In der Wurzel von Rubia tinctorum L. (ROCHLEDER, *A.* **80**, 322). In den Blättern von Rubia tinctorum (WILLIGK, *A.* **82**, 343). In den Früchten von Sambucus nigra (KUNZ, ADAM, *C.* **1906** I, 1850). In der Rinde von Viburnum prunifolium L. (VAN ALLEN, *J.* **1880**, 1079). In den Früchten von Viburnum nudum L. (LOTT, *Chem. N.* **99**, 171). In den Knollen von Helianthus tuberosus L. (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **25**, 365). In den Knollen von Dahlia variabilis Desf. (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 771). Im Milchsaft von Lactuca virosa L. (KÖHNKE, *Ar.* **89**, 158). Im Milchsaft von Lactuca sativa L. (KÖHNKE, *Ar.* **89**, 159). In den Blütenständen von Ubiaea Schimperi Gay (DRAGENDORFF, *Ar.* **212**, 121).

Citronensäure ist ein normaler Bestandteil der Milch (HENKEL, *C.* **1888**, 1561; *L. V. St.* **39**, 143; SCHEIBE, *L. V. St.* **39**, 153; VAUDIN, *C.* **1894** II, 592; **1897** II, 1056; *J.* **1894**, 2626; WÖHLK, *Fr.* **41**, 95), und zwar enthält 1 Liter Kuhmilch nach HENKEL (*L. V. St.* **39**, 150) 1,0—1,4 g Citronensäure, nach SCHEIBE (*L. V. St.* **39**, 162) 1,7 bis 2 g; Citronensäure findet sich auch im Käse (WINTERSTEIN, *H.* **41**, 492).

Bildung.

Rein chemische Bildungsweisen. Man neutralisiert $\beta.\beta'$-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure in Wasser mit konz. Sodalösung, gibt 2 Mol.-Gew. festes Kaliumcyanid hinzu und erwärmt bis zur Beendigung der Reaktion; man sättigt die erhaltene Lösung mit Chlorwasserstoff und erwärmt auf dem Wasserbade (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **36**, 21). Man gibt zu Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diäthylester in Äther 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und dann unter Kühlung 1 Mol.-Gew. konz. Salzsäure, destilliert nach mehrstündigem Stehen den Äther ab, kocht den Rückstand mit Salzsäure, gießt die Lösung von dem ausgeschiedenen Salmiak ab, verjagt die Salzsäure und verseift den Rückstand mit Natronlauge (v. PECHMANN, DÜNSCHMANN, *A.* **261**, 162). Der Triäthylester entsteht in geringer Menge durch Kondensation von Bromessigester mit Oxalessigester in Gegenwart von Zink (LAWRENCE, *Soc.* **71**, 457). Der Triäthylester entsteht durch Kondensation von 2 Mol.-Gew. Bromessigester mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von 2 At.-Gew. Magnesium in Äther oder Benzol (FERRARIO, *G.* **38** II, 100).

Biochemische Bildungsweisen. Citronensäure entsteht bei der Vergärung von Glykose durch Citromyces Pfefferianus, Citromyces glaber und Citromyces citricus (Ausbeute bis 50% des verwendeten Zuckers) (WEHMER, *C. r.* **117**, 332; *Bl.* [3] **9**, 728; *C.* **1893** II, 457, 536; *Sitzungsberichte der königl. preuß. Akademie d. Wissenschaften zu Berlin* **1893**, 519; *J.* **1893**, 2015; D. R. P. 72957; *B.* **27** Ref. 448; BUCHNER, WÜSTENFELD, *Bio. Z.* **17**, 395). Von Citromyceten werden unter Bildung von Citronensäure auch Rohrzucker, Dextrin und Maltose (WEHMER, D. R. P. 72957; *B.* **27** Ref. 448), sowie Mannit, Glycerin und Alkohol assimiliert (MAZÉ, PERRIER, *C. r.* **139**, 312; *C.* **1905** II, 905). Weitere Versuche über die Bildung von Citronensäure durch Citromyceten: HERZOG, POLOTZKY, *H.* **59**, 125. Auch Penicillium luteum und Mucor piriformis Fisch. vermögen Citronensäure aus Zucker zu erzeugen, wenn auch in wenig erheblichem Betrage (WEHMER, *Ch. Z.* **21**, 1022; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 91891; *C.* **1897** II, 160).

Darstellung.

Zur technischen Darstellung von Citronensäure und citronensaurem Calcium aus Citronen vgl. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin und Wien 1916], S. 571. Auch die Citromycetengärung von Zucker (S. 558) wird zur technischen Gewinnung von Citronensäure benutzt.

Physikalische Eigenschaften (auch Allgemeines über Salzbildung).

Die Citronensäure krystallisiert aus Wasser gewöhnlich mit 1 Mol. Wasser (MARCHAND, *J. pr.* [1] **23**, 60). Diese Krystalle sind rhombisch bipyramidal (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **88**, 123; CLOEZ, *Bl.* [2] **36**, 648; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 475). D: 1,542 (SCHIFF, *A.* **113**, 190), 1,553 (BUIGNET, *J.* **1861**, 15). Die wasserhaltige Säure verliert das Krystallwasser beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator (MARCHAND, *J. pr.* [1] **23**, 61). Die vollständige Abgabe des Krystallwassers erfolgt beim Stehen über Schwefelsäure bisweilen erst nach langer Zeit (GROSJEAN, *Soc.* **43**, 331). Die wasserhaltige Säure schrumpft zwischen 70° und 75° unter Wasserverlust, verändert sich bei weiterem Erhitzen zunächst wenig und schmilzt schließlich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 135° und 152° (BUCHNER, *B.* **25**, 1160). Die wasserhaltige Säure schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 100°; beim langsamen Erwärmen wird sie bei ca. 130° wasserfrei und schmilzt dann glatt bei 153° (J. MEYER, *B.* **36**, 3599). Citronensäure krystallisiert wasserfrei, wenn man eine wäßr. Lösung der wasserhaltigen Säure bei Siedetemperatur bis zur beginnenden Krystallisation eindampft und dann erkalten läßt (MARCHAND, *J. pr.* [1] **23**, 64), oder wenn man eine wäßr. Lösung der wasserhaltigen Säure eindampft, die Temperatur hierbei bis auf 130° steigen läßt und dann auf Zimmertemperatur abkühlt (BUCHNER, *B.* **25**, 1159). Die wasserfreie Säure wird in farblosen Krystallen erhalten. Sie scheidet sich beim Umkrystallisieren aus kaltem Wasser wieder wasserfrei aus (BUCH., *B.* **25**, 1159; J. MEYER, *B.* **36**, 3599). Sie schmilzt bei 153° (BUCH., *B.* **25**, 1159). — Citronensäure ist in Wasser leicht löslich. Die Lösungen der wasserfreien und der wasserhaltigen Säure zeigen bei gleicher Stärke gleiches spezifisches Gewicht und gleiche Leitfähigkeit (J. MEYER, *B.* **36**, 3599).

Spezifisches Gewicht von wäßr. Citronensäurelösungen:

Prozentgehalt	Spez. Gew. bei 12°	Prozentgehalt	Spez. Gew. bei 15°
4	1,0150	10	1,0392
8	1,0306	20	1,0805
12	1,0470	30	1,1244
16	1,0634	40	1,1709
24	1,0979	50	1,2204
36	1,1540	60	1,2738
		66,1	1,3076
(SCHIFF, *A.* **113**, 190.)		(GERLACH, *J.* **1859**, 44.)	

Über das spezifische Gewicht wäßr. Lösungen vgl. auch FARNSTEINER, *C.* **1903** I, 539. Ausdehnung und Siedepunkt von wäßr. Citronensäurelösungen: GERLACH, *J.* **1859**, 48; *Fr.* **26**, 467. Lösungswärme der wasserfreien Citronensäure: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 214. 100 Tle. 80%igen Alkohols lösen bei 15° 87 Tle. wasserhaltiger Citronensäure (SCHIFF, *A.* **113**, 191). 100 Tle. der bei 15° gesättigten Lösung in Alkohol von 90 Vol.-% enthalten 34,576 Tle. wasserfreier Citronensäure (BOURGOIN, *Bl.* [2] **29**, 245). 100 Tle. der bei 15° gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten 43,152 Tle. wasserfreier Citronensäure (BOU., *Bl.* [2] **29**, 245). 100 Tle. der bei 15° gesättigten absolut-ätherischen Lösung enthalten 2,209 Tle. wasserfreier Citronensäure (BOU., *Bl.* [2] **29**, 244). 20 g absoluter Äther lösen im Mittel 1,8246 g krystallisierte Citronensäure (v. LIPPMANN, *B.* **12**, 1650). — Adsorption durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433.

Molekularrefraktion im festen und gelösten Zustande: KOHLRAUSCH, *Ann. d. Physik* [N. F.] **4**, 30; KANNONIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 356; GLADSTONE, HILBERT, *Soc.* **71**, 824. Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkalischer Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 46. — Molekulare Verbrennungswärme der wasserhaltigen Citronensäure bei konstantem Volum: 472,6 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 204). Molekulare Verbrennungswärme der wasserfreien Citronensäure bei konstantem Volum: 475,7 Cal., bei konstantem Druck: 474,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 352). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 331. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $8,2 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 568), $8,0 \times 10^{-4}$ (WALKER, *Soc.* **61**, 708). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 100°: $3,2 \times 10^{-6}$ (durch Zuckerinversion bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 257). Elektrolytische Dissoziationskonstante

der dritten Stufe k_3 bei 100°: $0,70 \times 10^{-6}$ (durch Zuckerinversion bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 257). Elektrische Leitfähigkeit des neutralen Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 108, des neutralen Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 539, des neutralen Kaliumsalzes: NOYES, JOHNSTON, *Am. Soc.* **31**, 987; JOHNSTON, *Am. Soc.* **31**, 1010. Elektrische Leitfähigkeit der Citronensäure in Gegenwart von Molybdänsäure bezw. Molybdaten: GROSSMANN, KRÄMER, *B.* **36**, 1609; *Z. a. Ch.* **41**, 50; RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 401, in Gegenwart von Wolframaten: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* **41**, 50. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung als Maß der Affinitätskonstante der Citronensäure: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 160. Titrimetrisches Verhalten gegen verschiedene Indicatoren: DEGENER, *C.* **1897** II, 936; SCHIAVON, *G.* **31** I, 540 Anm. Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 214. Einfluß der citronensauren Salze auf die Fällung von Metalloxyden: SPILLER, *J.* **1857**, 469; LEBAIGUE, *J.* **1864**, 689; LANDRIN, *A. ch.* [5] **25**, 233. Citronensäure bildet mit rein aromatischen Aminen ausschließlich zweifachsaure Salze (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566).

Chemisches Verhalten.

Setzt man eine 5%ige wäßr. Citronensäurelösung, in welcher 1% Uranoxyd gelöst ist, mehrere Monate dem Sonnenlicht aus, so entsteht Aceton (SEEKAMP, *A.* **278**, 374). Erhitzt man Citronensäure in einer Retorte, bis sich an den Gefäßwandungen ölartige Streifen zu zeigen beginnen, so enthält der Retorteninhalt Aconitsäure (CRASSO, *A.* **34**, 56; PAWOLLECK, *A.* **178**, 153). Erhitzt man Citronensäure bis zum Eintritt der Destillation, so geht Itaconsäureanhydrid über (CRASSO, *A.* **34**, 61; SWARTS, *J.* **1873**, 579), welches sich in Berührung mit der erhitzten Retortenwand in Citraconsäureanhydrid umlagert (ANSCHÜTZ, *B.* **13**, 1541; AN., BERTRAM, *B.* **37**, 3970). Citronensäure scheidet bei der Elektrolyse ihrer Lösung an der Kathode Kohlenstoff ab (BLUM, SMITH, *Chem. N.* **96**, 200). — Läßt man Chlor auf Citronensäure in wäßr. Lösung im Sonnenlicht einwirken, so erhält man Perchloraceton (Bd. I, S. 657) (PLANTAMOUR, *Berzelius' Jahresber.* **26**, 428; STÄDELER, *A.* **111**, 299; S. CLOËZ, *A.* **122**, 120; GRIMAUX, *Bl.* [2] **22**, 26). Läßt man Chlor auf citronensaures Natrium in wäßr. Lösung im zerstreuten Licht einwirken, so erhält man CO_2, $CHCl_3$ und Pentachloraceton (Bd. I, S. 656) (PLA.; STÄ.; CLO.; GRI.). Brom wirkt bei 100° und im direkten Sonnenlichte auf Citronensäure nicht ein (S. CLOËZ, *A.* **122**, 121; vgl. WOHLK, *Fr.* **41**, 78). Citronensaures Kalium gibt in wäßr. Lösung mit Brom Pentabromaceton (CAHOURS, *A.* **64**, 351; S. CLOËZ, *A.* **122**, 121; GRIMAUX, *Bl.* [2] **22**, 22). Citronensäure gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung unterhalb 35° CO_2 und Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure (DENIGÈS, *C. r.* **130**, 32), bei etwas höherer Temperatur Oxalsäure (PHIPSON, *Soc.* **15**, 142; *J.* **1862**, 312; vgl. FLEISCHER, *B.* **5**, 353). In schwefelsaurer Lösung entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (PÉAN DE SAINT-GILLES, *J.* **1858**, 585) oder Braunstein CO_2 und Aceton (PÉAN DE SAINT-GILLES, *J.* **1858**, 585). Oxydation von Citronensäure in wäßr. Lösung durch Eisenchlorid im Quecksilberlicht: BENRATH, *Ph. Ch.* **74**, 117. Citronensäure wird durch konzentrierte Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (WESTRUMB, *Gm.* **2**, 830). Wasserfreie Citronensäure geht beim Eintragen in ein Gemisch von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure in Citronensäurenitrat (S. 566) über (CHAMPION, PELLET, *Bl.* [2] **24**, 448). — Beim Erhitzen von Citronensäure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 160° entsteht neben CO_2 Itaconsäure (MARKOWNIKOW, v. PURGOLD, *Z.* **1867**, 265). Behandelt man Citronensäure bei 140° mit gasförmigem Chlorwasserstoff, so erhält man Aconitsäure (HUNÄUS, *B.* **9**, 1751). Beim Erhitzen von Citronensäure mit 3—4 Volum konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140—150° entsteht Aconitsäure (GEUTHER, HERGT, *J. pr.* [2] **8**, 373; vgl. DESSAIGNES, *C. r.* **42**, 494; *J.* **1856**, 463), beim Erhitzen auf 190—200° Diconsäure (s. Bd. II, S. 852) neben CO_2 und CO (GEU., HE., *J. pr.* [2] **8**, 381). Beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 126°) wird etwas Aconitsäure gebildet (MERCADANTE, *J. pr.* [2] **3**, 356). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden CO_2, Aconitsäure und Citraconsäure erzeugt (KÄMMERER, *A.* **139**, 269; vgl. indessen MERCADANTE, *J. pr.* [2] **3**, 357). Erhitzt man 20 g Citronensäure mit 20 g Wasser und 1 g konz. Schwefelsäure auf 175°, so erhält man Aconitsäure und Itaconsäure (PAWOLLECK, *A.* **178**, 152; vgl. MARKOWNIKOW, v. PURGOLD, *Z.* **1867**, 265). Beim Kochen von 1 Tl. Citronensäure mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und ½ Tl. Wasser entsteht Aconitsäure neben Aceton, CO_2 und CO (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **35**, 205). Erwärmt man 1 Tl. wasserfreie Citronensäure mit einem Gemisch von 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. rauchender Schwefelsäure von 12% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade, so erhält man Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure neben CO (v. PECHMANN, *B.* **17**, 2542; *A.* **261**, 155). WILDE (*A.* **127**, 170) erhielt beim Erwärmen von 1 Tl. wasserfreier Citronensäure mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade neben einem Gemisch von CO und CO_2 eine Säure $C_5H_8O_5S$ (S. 566). — Natrium wirkt auf Citronensäure in Alkohol nicht ein (CLAUS, *B.* **8**, 155, 863; vgl. KÄMMERER, *Z.* **1866**, 709; *B.* **8**, 732). Beim Schmelzen von Citronensäure mit Kaliumhydroxyd wird auf 1 Mol.-Gew. Oxalsäure 1 Mol.-Gew. Essigsäure gebildet (LIEBIG, *A.* **26**, 158). Bei der Destillation von citronensaurem Natrium mit der doppelten Menge Ätzkalk entsteht Aceton (FREYDL,

M. **4**, 151). — Nach SKINNER und RUHEMANN (*Soc.* **55**, 236; vgl. PEBAL, *A.* **98**, 71) wirkt Phosphorpentachlorid auf entwässerte Citronensäure unter Bildung eines Chlorids $C_6H_6O_5Cl_2$ [$= HO_2C\cdot CH_2\cdot CCl(CO_2H)\cdot CH_2\cdot COCl(?)$]. Dieses Chlorid bildet feine Nadeln und zerfällt an feuchter Luft unter Bildung von HCl und Citronensäure. Erhitzt man es auf 100°, so zersetzt es sich in Salzsäure und Aconitsäure bezw. Aconitsäurechlorid (PEBAL; SKINNER, RUHEMANN). Nach KLIMENKO und BUCHSTAB (Ж. **22**, 96) entsteht aus Citronensäure und Phosphorpentachlorid ein (nicht rein erhaltenes) Chlorid $C_6H_5O_4Cl_3$, das mit Alkohol Citronensäuretriäthylester liefert und in der Wärme sich unter Bildung von etwas Aconitsäurechlorid zersetzt. Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Citronensäure: SCHIFF, *A.* **172**, 360. Bei der Destillation von Citronensäure mit „Phosphortrisulfid" entsteht Thiophten $C_6H_4S_2$ (Syst. No. 2672) (BIEDERMANN, JACOBSON, *B.* **19**, 2445).

Citronensäure wirkt auf Hydroxylverbindungen wasserentziehend, z. B. auf Menthol; Mechanismus dieser Reaktion: ZELIKOW, Ж. **34**, 721; *C.* **1903** I, 162. Beim Erhitzen von wasserfreier Citronensäure mit Resorcin und konz. Schwefelsäure auf 180° entsteht β-Methylumbelliferon $HO\cdot C_6H_3\langle{C(CH_3):CH \atop O\text{———}CO}$ (Syst. No. 2511) (WITTENBERG, *J. pr.* [2] **24**, 125; FRAUDE, *B.* **14**, 2558; vgl. SCHMID, *J. pr.* [2] **25**, 82; v. PECHMANN, *B.* **17**, 931). Über die beim Erhitzen von Citronensäure mit Glycerin entstehenden Produkte s.: VAN BEMMELEN, *J.* **1856**, 603; **1858**, 434; LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 313; OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **135**, 1352. Einw. von Mannit bei 130—150°: VAN BEMMELEN, *J.* **1858**, 435. Citronensäure gibt beim Abdampfen mit 40%iger Formaldehydlösung Methylencitronensäure $(HO_2C\cdot CH_2)_2C\langle{O\text{—}CH_2 \atop CO\cdot O}$ (Syst. No. 2897) (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **20**, 338). Die gleiche Verbindung entsteht mit Paraformaldehyd bei 140—160° (STERNBERG, *C.* **1902** I, 299; Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 129255; *C.* **1902** I, 738), mit Methylensulfat und anderen Formaldehydverbindungen (BERENDES, *C.* **1903** II, 1344; BAYER & Co., D. R. P. 150949, 193767, 197345; *C.* **1904** I, 1379; **1908** I, 1111, 1589). Über die Einw. von Formaldehyd in Gegenwart von Pikrinsäure: vgl. ORLOW, *C.* **1907** I, 1182. Einw. von Glykose: BERTHELOT, *A. ch.* [3] **54**, 81.

Biochemisches Verhalten.

Citronensäure wird von niederen Pilzen assimiliert, z. B. von Hefen und Schimmelpilzen, wie Citromyceten, Penicillium luteum (KAYSER, *C.* **1896** I, 583; BEHRENS, *C.* **1896** II, 765; SHUKOW, *C.* **1897** I, 68; BAIL, *C.* **1902** I, 1280; WEHMER, *Sitzungsberichte der Königl. Preuß. Akademie der Wissensch. zu Berlin* **1893**, 522; *Ch. Z.* **21**, 1022; BUCHNER, WÜSTENFELD, *Bio. Z.* **17**, 423). Bei der Gärung von citronensaurem Natrium mit faulendem Fleisch werden Kohlensäure und Buttersäure gebildet (PHIPSON, *J.* **1862**, 312). Citronensaures Calcium wird durch faulendes Fibrin unter Bildung von CO_2, Essigsäure und Buttersäure zersetzt (HOPPE-SEYLER, *H.* **2**, 12). Bei der Gärung von citronensaurem Calcium mit faulendem Käse treten CO_2, Wasserstoff und Essigsäure auf (HOW, *J.* **1852**, 469). Bei der Gärung von citronensauren Alkalien mit Mandelkleienauszug erhält man CO_2 und Essigsäure (BUCHNER, *J.* **1851**, 376). Citronensaures Calcium wird von Bierhefe unter Bildung von CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure vergoren (PERSONNE, *J.* **1853**, 414). Citronensaures Calcium gibt bei der Einw. von nicht gekochtem Heuwaschwasser Alkohol, viel Essigsäure und wenig Bernsteinsäure (FITZ, *B.* **11**, 1896).

Über das Verhalten und die Wirkung citronensaurer Salze im Organismus vgl. auch: SABBATANI, *C.* **1899** II, 23; MAC CALLUM, *C.* **1904** I, 49; WRIGHT, *C.* **1894** I, 92; BAVONI, *C.* **1904** I, 602; WRIGHT, DOUGLAS, *Proceedings of the Royal Society of London* **72**, 358; AUER, *C.* **1907** I, 490; WOHLWILL, *C.* **1907** II, 81; HEKMA, *Bio. Z.* **11**, 177; BUSQUET, PACHON, *C. r.* **148**, 575; JANUSCHKE, *A. Pth.* **61**, 371.

Verwendung.

Citronensäure findet in der Baumwolldruckerei als Ätzbeize Verwendung. Sie wird ferner wegen ihres angenehm sauren Geschmackes als Zusatz zu Limonaden benutzt. Auch dient sie zur Darstellung einiger medizinischer Präparate, z. B. der Brausemagnesia, des Eisenoxydcitrates, des Citrophens (s. bei p-Phenetidin, Syst. No. 1843) und der Methylencitronensäure. Wegen ihrer bakteriziden Eigenschaften kann sie auch zur Desinfektion des Trinkwassers in Fällen, wo andere Sterilisierungsmethoden nicht anwendbar sind, herangezogen werden (RIEGEL, *C.* **1907** II, 717). Zur Desinfektion der Milch ist Citronensäure nicht geeignet (LUERSSEN, *C.* **1907** II, 1438). In der analytischen Chemie benutzt man Citronensäure u. a. bei der Ermittlung der „citratlöslichen" Phosphorsäure in Düngemitteln, im Erdboden usw.

Analytisches.

Nachweis der Citronensäure. Erhitzt man 1 Tl. Citronensäure mit 6 Tln. Ammoniak 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 110—120° und läßt dann den Röhreninhalt in einer flachen Schale an der Luft stehen, so färbt sich die anfangs gelbliche Flüssigkeit nach einigen Stunden blau und nach mehreren Tagen grün (SABANIN, LASKOWSKY, *Fr.* **17**, 74). Erhitzt man 1 g Citronensäure mit 0,6 bis höchstens 0,8 g Glycerin über freier Flamme, bis die Masse eben fest und blasig wird, löst den Rückstand in wäßr. Ammoniak, dampft ein und fügt 1—3 Tropfen einer 8—10%igen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, so tritt die Grünfärbung sogleich und intensiv auf (MANN, *Fr.* **24**, 202). — Farbenreaktion der Citronensäure mit Ferrichlorid: BERG, *Bl.* [3] **11**, 882; ROSENTHALER, *Ar.* **241**, 479. — Citronensäure gibt mit einer wäßr. Kobaltnitratlösung und einem Überschuß von Natronlauge eine dunkelblaue Lösung (TOCHER, *C.* **1906** II, 823). — Citronensäure gibt mit β-Naphthol in konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, die auch bei längerem Erhitzen nicht in Grün übergeht (Unterschied von Weinsäure) (PINERUA, *Chem. N.* **75**, 61; *C. r.* **124**, 291).

Citronensäure kann als Calciumsalz $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ (S. 564) abgeschieden und identifiziert werden. Dieses Salz ist in siedendem Wasser weniger löslich als in kaltem; fügt man daher zu einer Citronensäurelösung Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion, so bleibt die Mischung klar; beim Kochen trübt sie sich unter Abscheidung des Calciumsalzes, das beim Erkalten im verschlossenen Gefäß sich wieder nahezu vollständig auflöst (vgl. HELDT, *A.* **47**, 174). Zum qualitativen Nachweis der Citronensäure eignet sich auch das Bariumsalz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$ (S. 564) (KÄMMERER, *A.* **148**, 298; *Fr.* **8**, 298).

Man kann die Citronensäure zu ihrem Nachweis in Aceton-α.α'-dicarbonsäure überführen und diese in verschiedener Weise identifizieren. Man erwärmt Citronensäure mit konzentrierter Schwefelsäure und setzt zu der mit Wasser verdünnten Lösung Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion und einige Tropfen Nitroprussidnatriumlösung; die Lösung nimmt hierbei eine blutrote Färbung an, die auf Zusatz von Essigsäure in Violettrot übergeht und beim Stehen verblaßt (SPICA, *G.* **31** II, 65; MERK, *C.* **1903** II, 1396; vgl. BERG, GERBER, *Bl.* [3] **15**, 1053). Man schüttelt mindestens 0,005 g Citronensäure mit 3 ccm konz. Schwefelsäure, die auf 100° erwärmt ist, verdünnt, sobald die Kohlenoxydentwicklung beendet ist, mit Wasser, schüttelt die Lösung mit Äther aus und verdunstet den Äther; es bleibt als Rückstand Acetondicarbonsäure, die in wäßr. Lösung mit stark verdünnter Eisenchloridlösung eine rotviolette Färbung gibt (FAVREL, *C.* **1908** II, 350; vgl. BERG, GERBER, *Bl.* [3] **15**, 1053). Man gibt zu 5 ccm einer wäßr. Lösung der Citronensäure oder eines citronensauren Salzes 1 ccm einer Mercurisulfatlösung (50 g rotes Quecksilberoxyd in einem heißen Gemisch von 200 ccm konz. Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser), erhitzt zum Kochen und fügt 5—6 Tropfen einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung hinzu; es scheidet sich die Quecksilberverbindung der Acetondicarbonsäure (s. Syst. No. 292) aus (DENIGÈS, *A. ch.* [7] **18**, 415). Man löst weniger als 5 mg Citronensäure in einigen Kubikzentimeter Wasser, fügt 2 bis 4 Tropfen $n/_{10}$-Kaliumpermanganat-Lösung hinzu, erhitzt auf 30° bis zur beginnenden Abscheidung von Mangansuperoxyd, gibt zu der Acetondicarbonsäure enthaltenden Lösung 1—2 Tropfen 4%ige Ammoniumoxalat-Lösung und dann 1 ccm 10%ige Schwefelsäure und versetzt die nun klare Lösung mit einigen Tropfen Bromwasser; es erfolgt jetzt deutliche Abscheidung von Pentabromaceton (WÖHLK, *Fr.* **41**, 91; vgl. STAHRE, *Fr.* **36**, 195). Man erwärmt eine wäßr. Lösung von Citronensäure mit Kaliumpermanganat, macht ammoniakalisch und versetzt mit Jodtinktur; es scheidet sich Jodoform aus (BROEKSMIT, *C.* **1904** I, 1671).

Nachweis von Citronensäure neben Äpfelsäure: Man führt beide Säuren durch Bariumchlorid (in Pulverform verwendet) und Ammoniak in die Bariumsalze über; von diesen ist das äpfelsaure Barium leicht löslich, während sich das unlösliche citronensaure Barium nach einigen Tagen abscheidet; es wird gesammelt und gewaschen: es wird mit siedender verdünnter Essigsäure übergossen und gibt mit Kaliumpermanganat, Ammoniak und Jod die Jodoformreaktion (BROEKSMIT, *C.* **1905** II, 886). Trennung von Äpfelsäure als Calciumsalz: BARFOED, *Fr.* **7**, 407. Trennung von Äpfelsäure durch Herstellung des sauren citronensauren Chinins, das in Methylalkohol sehr wenig löslich ist: LINDET, *Bl.* [3] **15**, 1160.

Nachweis von Weinsäure neben Citronensäure: Citronensäure liefert bei gelindem Erwärmen mit 20%iger Ammoniummolybdatlösung in Gegenwart von etwas Hydroperoxyd eine reingelbe Färbung, in Gegenwart von Spuren Weinsäure deutliche Blaufärbung (CRISMER, *Bl.* [3] **6**, 23). Zum Nachweis von Weinsäure in Citronensäure vgl. ferner BORNTRÄGER, *Fr.* **37**, 478. Nachweis von Citronensäure neben viel Weinsäure: DENIGÈS, *P. C. H.* **39**, 396; *A. ch.* [7] **18**, 415.

Nachweis in Pflanzensäften, z. B. Citronensaft: DENIGÈS, *P. C. H.* **39**, 396; *A. ch.* [7] **18**, 415. Nachweis im Wein: DENIGÈS, *P. C. H.* **39**, 396; *A. ch.* [7] **18**, 416; KUNZ, *C.* **1899** II, 733; SPICA, *G.* **31** II, 66; SCHINDLER, *C.* **1902** II, 1016; DEVARDA, *C.* **1904** I, 760; KRUG, *C.* **1906** I, 1056, 1803; MAYER, *C.* **1906** I, 1803; FAVREL, *C.* **1908** II, 350. Nachweis in der Milch: DENIGÈS, *P. C. H.* **39**, 396; *A. ch.* [7] **18**, 419; WÖHLK, *Fr.* **41**, 95.

Prüfung der Citronensäure auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 17.

Bestimmung der Citronensäure. Man löst 1—2 g citronensaures Alkali in 10—20 ccm Wasser, neutralisiert die Lösung mit Essigsäure bzw. NH_3 genau und fügt eine Lösung von Bariumacetat in geringem Überschusse und das doppelte Vol. Alkohol hinzu. Nach 24 Stunden filtriert man das ausgeschiedene Bariumsalz ab, wäscht es mit 63 %igem Alkohol, trocknet es, führt es in $BaSO_4$ über und bringt dieses zur Wägung (CREUSE, *J.* **1873**, 970). — Abscheidung und Wägung der Citronensäure als Cadmiumcitrat: ROBIN, *C.* **1905** I, 409.

Man destilliert eine Lösung von Citronensäure mit verdünnter Schwefelsäure und 3 %iger Kaliumpermanganatlösung, leitet die sich entwickelnde Kohlensäure in eine Bariumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt und titriert das überschüssige Bariumhydroxyd mit Salzsäure zurück. 1 Mol.-Gew. Citronensäure gibt hierbei 3 Mol.-Gew. Kohlensäure und 1 Mol.-Gew. Aceton (WEIJER, *C.* **1909** II, 1010).

Bestimmung von Citronensäure neben Weinsäure: SCHNITZER, *D.* **164**, 133; FLEISCHER, *Fr.* **13**, 328; BORNTRÄGER, *Fr.* **37**, 477.

Bestimmung in Handels-Citraten und Citronensäften: OLIVERI, *G.* **32** II, 138; ULPIANI, PARROZZANI, *R. A. L.* [5] **15** II, 517; L. GADAIS, J. GADAIS, *Bl.* [4] **5**, 287; in Früchten und Gemüsen: ALBAHARY, *C. r.* **144**, 1232; in der Milch (BEAU, *C.* **1904** II, 857); Bestimmung von Citronensäure in Wein, Obst- und Fruchtsäften neben Weinsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure: JÖRGENSEN, *C.* **1907** I, 1224; **1909** I, 1607.

Salze der Citronensäure (Citrate).

Ammoniumcitrate. Gleichgewicht im System Ammoniumhydroxyd-Citronensäure-Wasser bei 30°: VAN ITALLIE, *C.* **1908** II, 1503; *Z. a. Ch.* **60**, 358. — $3\,NH_4C_6H_7O_7 + C_6H_8O_7$. Triklin pinakoidal (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **88**, 138; *J.* **1853**, 414; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 476). — $NH_4C_6H_7O_7$. Triklin pinakoidal (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **88**, 142; *J.* **1853**, 414; SCHIAVON, *G.* **31** I, 540; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 476). — $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ (HELDT, *A.* **47**, 168). Rhombisch bisphenoidisch (?) (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **88**, 133; *J.* **1853**, 413; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 477). D_4^{20}: 1,483 (CLARKE, *B.* **12**, 1399). — $(NH_4)_2C_6H_6O_7 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (SCHIAVON, *G.* **31** I, 539). — $(NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O$. Zerfließliche Krystalle. Geht bei 105—110° in das Diammoniumcitrat über (SESTINI, *J.* **1879**, 664). — $NaC_6H_7O_7$. Krystallpulver (SALZER, *Ar.* **229**, 549; **231**, 515; *J.* **1891**, 1734; **1893**, 794). — $NaC_6H_7O_7 + H_2O$. Spieße (HELDT, *A.* **47**, 165; SAL., *Ar.* **231**, 515; *J.* **1893**, 794). — Mononatriumcitrat-Hexamethylentetramin $NaC_6H_7O_7 + C_6H_{12}N_4$ findet unter dem Namen Formurol pharmazeutische Verwendung (vgl. *C.* **1906** II, 1212). — $Na_2C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT, *A.* **47**, 164; vgl. SAL., *Ar.* **231**, 517; *J.* **1893**, 794). Prismatische Krystalle (HELDT). — $Na_2C_6H_6O_7 + 2H_2O$ (oder $2^1/_2H_2O$) (SAL., *Ar.* **231**, 518; *J.* **1893**, 795). — $Na_3C_6H_5O_7 + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **88**, 128; *J.* **1853**, 413; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 477). — $Na_3C_6H_5O_7 + 3\,H_2O$. Krystalle (SAL., *Ar.* **229**, 550; *J.* **1891**, 1735). — $Na_3C_6H_5O_7 + 5\,H_2O$ (SKRITZKY, *C.* **1902** II, 103) oder $5^1/_2H_2O$ (HELDT, *A.* **47**, 163; KÄMMERER, *A.* **148**, 295; SAL., *Ar.* **229**, 551; *J.* **1891**, 1734). Rhombisch bisphenoidisch (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **88**, 127; *J.* **1853**, 413; SCHABUS, *J.* **1854**, 402; SKRITZKY; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 478). $D_4^{22,5}$: 1,857 (CLARKE, *B.* **12**, 1399). — $KC_6H_7O_7$ (SAL., *Ar.* **229**, 547; *J.* **1891**, 1734). Triklin pinakoidal (GILL, *Ar.* **231**, 521; *J.* **1893**, 794; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 476). — $KC_6H_7O_7 + 2H_2O$. Prismenförmige Krystalle (HELDT, *A.* **47**, 162). — $K_2C_6H_6O_7$ (HELDT, *A.* **47**, 161). Monoklin prismatisch (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **88**, 125; *J.* **1853**, 412; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 477). — $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$. Spießige Krystalle (HELDT, *A.* **47**, 160). — $K_3(NH_4)_2H(C_6H_5O_7)_2$. Prismenförmige Krystalle (HELDT, *A.* **47**, 169). — $K_3Na_3(C_6H_5O_7)_2 + 6^1/_2H_2O$. Prismenförmige Krystalle (HELDT, *A.* **47**, 166). — $RbC_6H_7O_7$. Krystalle. F: 184° (RYCHNOVSKY, *C.* **1903** I, 810). — $Rb_2C_6H_6O_7$. F: 212° (Zers.) (RYCH., *C.* **1903** I, 810). — $Cu_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15\,H_2O$. Schwach grünlichblauer Niederschlag (KÄMMERER, *A.* **170**, 186). — $Cu_2C_6H_4O_7 + 2^1/_2H_2O$ (KÄM., *A.* **148**, 306). Grünes Krystallpulver. Färbt sich bei 100° unter Abgabe von Wasser blau (HELDT, *A.* **47**, 194). — $Cu(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$. Grünlichweiße Krystalle (LANDRIN, *A. ch.* [5] **25**, 255). — $CuK_{10}(C_6H_4O_7)_3 + 12H_2O$. Dunkelblaue Krystalle (BULLNHEIMER, SEITZ, *B.* **33**, 821). — $Ag_2C_6H_6O_7$. Tafeln (RÖNNEFAHRT, *J.* **1876**, 562). — $Ag_3C_6H_5O_7$. Pulveriger Niederschlag (LIEBIG, *A.* **26**, 118). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,0277 g, bei 25° 0,0284 g Salz (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 420). Unlöslich in Alkohol (D: 0,8092) (PAR., HÜB.). Verhalten beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100°: WÖHLER, *A.* **30**, 2. Zersetzt sich beim Kochen mit wenig Wasser auch in Gegenwart von Ammoniak unter Abscheidung eines Silberspiegels (RÖNNEFAHRT, *J.* **1876**, 562). Das trockne Salz absorbiert 4—5 Mol.-Gew. gasförmiges Ammoniak; in wäßr. Ammoniak ist das Salz leicht löslich, es erfordert auf 1 Mol.-Gew. Salz 6 Mol.-Gew. Ammoniak, ohne daß die erhaltene Lösung nach Ammoniak riecht (REYCHLER, *B.* **17**, 2263; vgl. WÖHLER, *A.* **97**, 18). — $Ag_3C_6H_5O_7 + NH_3 + 1^1/_2H_2O$ (WÖHLER, *A.* **97**, 18).

$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 5^1/_2H_2O$. Säulen (KÄMMERER, *A.* **148**, 315). — $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9\,H_2O$. Krystallpulver (KÄM., *A.* **148**, 314; **170**, 182). — $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14\,H_2O$. Krystallinisch (HELDT, *A.* **47**, 178; KÄM., *A.* **170**, 181). Verliert bei 150° 13 Mol. Wasser, wird

bei 210° wasserfrei (HELDT). Löslich in Wasser (HELDT). — $Mg_8H_4(C_6H_4O_7)_5 + 3\,H_2O$ (KÄM., *A.* **170**, 183). — $Mg_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 8\,H_2O$ (KÄM., *A.* **148**, 312). — $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_8 + 13\,H_2O$. Krystallinisch (KÄM., *A.* **170**, 182). — $Mg(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2\,H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol (LANDRIN, *A. ch.* [5] **25**, 251). — Calciumcitrate. Gleichgewicht im System Kalk-Citronensäure-Wasser bei 30°: VAN ITALLIE, *C.* **1908** II, 1503; *Z. a. Ch.* **60**, 362. — $CaC_6H_6O_7 + H_2O$. Blättrige Krystalle (HELDT, *A.* **47**, 175). — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4\,H_2O$ (HELDT, *A.* **47**, 174). Nadeln (KÄM., *A.* **148**, 295). Verliert 2 Mol. Wasser bei 100—130°, den Rest erst bei 175—185° (SOLDAINI, BERTÈ, *C.* **1899** II, 350; *G.* **29** I, 489). Ist in siedendem Wasser weniger löslich als in kaltem, daher trübt sich die wäßr. Lösung beim Kochen (HELDT). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,08496 g Salz, bei 25° 0,0959 g (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 419). 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,0065 g, bei 25° 0,0089 g (PAR., HÜB.). — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7\,H_2O$. Prismen (KÄM., *A.* **170**, 180). — $CaAg_2C_6H_4O_7 + \frac{1}{2}\,H_2O$. Weißer Niederschlag (CHODNEW, *A.* **53**, 286). — $SrC_6H_6O_7 + H_2O$. Krystallinisch (HELDT, *A.* **47**, 177). — $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 5\,H_2O$ (HELDT, *A.* **47**, 176; KÄM., *A.* **148**, 300). — $Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$ (KÄM., *A.* **148**, 302). — $Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 11\,H_2O$. Tafeln oder Prismen (KÄM., *A.* **148**, 301). — $Ba_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$. Krystallpulver (HELDT, *A.* **47**, 171). — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\frac{1}{2}\,H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver (KÄM., *A.* **148**, 296; **170**, 177; *Fr.* **8**, 298). — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5\,H_2O$. Nadeln (KÄM., *A.* **148**, 296). — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7\,H_2O$. Voluminöser Niederschlag. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem (HELDT, *A.* **47**, 170). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,0406 g Salz, bei 25° 0,0572 g (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 420). 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,0044 g Salz, bei 25° 0,00578 g (PAR., HÜB.). — $Zn_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + 2\,H_2O$. Krystalle (HELDT, *A.* **47**, 186). — $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\,H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (HELDT, *A.* **47**, 185). — $Zn(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$. Krystalle (LANDRIN, *A. ch.* [5] **25**, 255). — $Zn(NH_4)C_6H_5O_7 + 2\,H_2O$ (SCHIAVON, *G.* **31** I, 542). — $Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + \frac{1}{2}\,H_2O$. Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser (KÄM., *A.* **178**, 309). — $Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + 10\,H_2O$. Prismen (KÄM., *A.* **178**, 310). — $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 18\,H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (KÄM., *A.* **148**, 184). — $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 27\,H_2O$. Prismenförmige Krystalle (KÄM., *A.* **148**, 185). — $Hg(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$. Krystalle (LANDRIN, *A. ch.* [5] **25**, 256).

$HBO_2 + 2\,C_6H_8O_7$. Strahlig-krystallinische Masse (SCHEIBE, *J.* **1879**, 664). — $HBO_2 + KC_6H_7O_7$ (SCHE., *J.* **1879**, 665). — $2\,HBO_2 + KC_6H_7O_7 + C_6H_8O_7$. Rhombische (LAGORIS, *J.* **1879**, 665) Krystalle (SCHE., *J.* **1879**, 665). — $2\,HBO_2 + K_2C_6H_6O_7$ (SCHE., *J.* **1879**, 665). — $3\,HBO_2 + K_3C_6H_5O_7$ (SCHE., *J.* **1879**, 665). — $2\,HBO_2 + Mg(C_6H_7O_7)_2$ (SCHE., *J.* **1879**, 666). — $2\,HBO_2 + MgC_6H_6O_7$ (SCHE., *J.* **1879**, 666). — $6\,HBO_2 + Mg_3(C_6H_5O_7)_2$ (SCHE., *J.* **1879**, 666). — $HO\cdot Al(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$. Krystalle (LANDRIN, *A. ch.* [5] **25**, 247). — $Tl_3C_6H_5O_7$. Krystalle (KUHLMANN, *J.* **1862**, 189). — $YC_6H_5O_7 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$. Krystallpulver (HOLMBERG, *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 91). — $LaC_6H_5O_7 + 3\frac{1}{2}\,H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser (CZUDNOWICZ, *J. pr.* [1] **80**, 40; *J.* **1860**, 128; HOL., *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 90). — $CeC_6H_5O_7 + 3\frac{1}{2}\,H_2O$. Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser (CZUDNOWICZ *J. pr.* [1] **82**, 282; *J.* **1861**, 190; HOL., *C.* **1906** II, 1595; *Z. a. Ch.* **53**, 90). — $PrC_6H_5O_7$. Hellgrünes amorphes Pulver. Unlöslich in heißem Wasser (BASKERVILLE, TURRENTINE, *Am. Soc.* **26**, 50). — $SmC_6H_5O_7$ + aq. Amorpher Niederschlag. Enthält lufttrocken 6 Mol. Wasser, nach dem Trocknen bei 100° noch 1 Mol. Wasser (P. T. CLEVE, *Bl.* [2] **43**, 172). — $2\,YbC_6H_5O_7 + C_6H_8O_7 + 12\,H_2O$. Nadeln. Nimmt an feuchtgesättigter Atmosphäre noch 3 Mol. Wasser auf. Wird bei 100° wasserfrei (A. CLEVE, *Z. a. Ch.* **32**, 159).

$(TiO)K_2(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. *B.* Titanhydroxyd wird in einer Lösung von primärem Kaliumcitrat gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 557). Krystalle. — Ammoniumzirkonium-citrat (HARRIS, *Am.* **20**, 871). — $ZrK_3H(C_6H_4O_7)_2 + 9\frac{1}{2}\,H_2O$. Nadeln (MANDL, *Z. a. Ch.* **37**, 287). — $HO\cdot ThC_6H_5O_7$ (HABER, *M.* **18**, 695). — $(SnO)(NH_4)_2(C_6H_6O_7)_2 + \frac{1}{2}\,H_2O$. *B.* Zinnhydroxyd wird in Ammoniumcitratlösung gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 557). Krystalle (aus Alkohol und Äther). — $PbC_6H_6O_7 + H_2O$. Prismenförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Ammoniak (HELDT, *A.* **47**, 188). — $Pb_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + H_2O$. Krystallpulver (HELDT, *A.* **47**, 190). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. Körniger Niederschlag. Wird bei 120° wasserfrei (HELDT, *A.* **47**, 187). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,04201 g Salz, bei 25° 0,05344 g (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 419). 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,0156 g Salz, bei 25° 0,0167 g (PAR., HÜB.). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\,H_2O$. Krystallpulver (KÄMMERER, *A.* **148**, 308). — $Pb_2C_6H_4O_7$ + aq. Amorph (OTTO, *A.* **127**, 179). Enthält lufttrocken 2 Mol. Wasser (KÄM., *A.* **170**, 189), nach dem Trocknen bei 100° noch 1 Mol. Wasser (OTTO) und wird bei 130° wasserfrei (KÄM.). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\,PbO + 3\,H_2O$ (HELDT, *A.* **47**, 191; OTTO, *A.* **127**, 180). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\,PbO + H_2O$. Nicht krystallinisches Pulver (HELDT, *A.* **47**, 193). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 4\,PbO$ (KRUG; vgl. OTTO, *A.* **127**, 180).

$(AsO)(NH_4)_3(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. Sehr zerfließliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (HENDERSON, PRENTICE, *Soc.* **67**, 1034). — $(AsO)Na_3(C_6H_6O_7)_2 + 3\frac{1}{2}\,H_2O$. Tafeln (HEN., PR., *Soc.* **67**, 1034). — $(AsO)K_3(C_6H_6O_7)_2 + 4\frac{1}{2}\,H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (HEN., PR., *Soc.* **67**, 1033). — $(SbO)Ba_3H_2(C_6H_5O_7)_3 + 10\,H_2O$. Pulver (HEN., PR., *Soc*

67, 1031). — $(SbO)(NH_4)_3(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. Prismen (aus verdünntem Alkohol) (HEN., PR., *Soc.* 67, 1031). — $(SbO)Na_3(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (HEN., PR., *Soc.* 67, 1031). — $(SbO)K_3(C_6H_6O_7)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (HEN., PR., *Soc.* 67, 1030). Leicht löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus sauer. — $BiC_6H_5O_7$. Krystallinisch (ROTHER, *J.* 1876, 564; VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] 74, 149; TELLE, *Ar.* 246, 502). — $BiC_6H_5O_7 + 4Bi(OH)_3$ (CAVAZZI, *G.* 14, 289). — $(BiO)(NH_4)C_6H_6O_7$ (CAV., *G.* 14, 290; vgl. BARTLETT, *Z.* 1865, 350). — $(BiO)(NH_4)_2C_6H_5O_7$ (CAV., *G.* 14, 290). — $(NH_4)_3C_6H_5O_7 + Bi(OH)_3$. Krystallinisch (ROTHER, *J.* 1876, 564).

$(TeO)K_2(C_6H_6O_7)_2$. *B.* Aus Citronensäure und tellurigsaurem Kalium in Wasser (KLEIN, *C. r.* 102, 49; *J.* 1886, 1352; *A. ch.* [6] 10, 119). Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(MoO_2)(NH_4)_2(C_6H_6O_7)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismenförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich am Licht (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* 75, 546). — $(MoO_2)Na_2(C_6H_6O_7)_2$. Prismenförmige Krystalle (HEN., O., WH., *Soc.* 75, 546). — $(MoO_2)K_2(C_6H_6O_7)_2 + 2H_2O$. Prismenförmige Krystalle (HEN., O., WH., *Soc.* 75, 546). — $(MoO_2)Ba(C_6H_6O_7)_2 + 5H_2O$. Krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser (HEN., O., WH., *Soc.* 75, 546). — $(WO_2)(NH_4)_3H(C_6H_6O_7)_3 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (HEN., O., WH., *Soc.* 75, 548). — $(WO_2)Na_3H(C_6H_6O_7)_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (HEN., O., WH., *Soc.* 75, 547). — $(WO_2)K_3H(C_6H_6O_7)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Prismen (HEN., O., WH., *Soc.* 75, 547). — $(WO_2)_2Ba_3H_2(C_6H_6O_7)_6 + 10H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (HEN., O., WH., *Soc.* 75, 548).

$MnC_6H_6O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (KÄMMERER, *A.* 148, 316). — $MnC_6H_6O_7 + H_2O$. Krystallpulver (HELDT, *A.* 47, 180). — $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$. Prismen (KÄM., *A.* 148, 317). — $Mn_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$. Tafeln (KÄM., *A.* 148, 319). — $Mn_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18H_2O$. Krystallinisch (KÄM., *A.* 148, 320). — $Mn(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$. Krystallinisch (LANDRIN, *A. ch.* [5] 25, 252). — $FeC_6H_6O_7 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure (KÄM., *A.* 170, 185). Geht beim Eindampfen seiner wäßr. Lösung teilweise in Ferricitrat über (SIBONI, *C.* 1905 II, 1623). — $Fe(NH_4)C_6H_5O_7$ (MARTINOTTI, CORNELIO, *C.* 1901 II, 764). Zersetzt sich bei 120° (SIBONI, *C.* 1905 II, 1623). Oxydiert sich leicht, auch in Lösung (SI.). Ist in Gegenwart von Citronensäure oder überschüssigem saurem Ferrocitrat beständiger (SI.). Medizinische Verwendung: BARONI, *C.* 1904 I, 602, 1581. — $FeNaC_6H_5O_7$ (BAR., *C.* 1904 I, 602; SI., *C.* 1905 II, 1623). Medizinische Verwendung (BAR., *C.* 1904 I, 602, 1581; SI.). — Ferroarsencitrat. Grünes Pulver (SORGER, D. R. P. 208711; *C.* 1909 I, 1784). — $FeC_6H_5O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei. Ist in warmem Wasser löslich (RIECKHER, *J.* 1873, 594). — $FeC_6H_5O_7 + 3H_2O$ (SCHIFF, *A.* 125, 147) oder $[Fe_2(OH)_3]H(C_6H_6O_7)_2 + 3H_2O$ (MARTINOTTI, CORNELIO, *C.* 1901 I, 626). Verliert bei 130° die Hälfte des Krystallwassers und wird bei 150° wasserfrei (SCHI.; MAR., COR.). Aus der wäßr. Lösung wird durch Alkohol ein wasserfreies Salz als rotes Pulver gefällt (SIBONI, *C.* 1905 II, 1623). — $6FeC_6H_5O_7 + 7Fe(OH)_3 + 9H_2O$. Hellgelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkalicitratlösungen (ROSENTHALER, SIEBECK, *Ar.* 246, 53). — Ferriammoniumcitrate. Beschrieben sind folgende Salze, deren Einheitlichkeit indessen zum Teil fraglich sein dürfte (vgl. dazu RIECKHER, *J.* 1873, 595; MARTINOTTI, CORNELIO, *C.* 1901 II, 764; WOBBE, *C.* 1903 II, 1293): $Fe(NH_4)H_2(C_6H_5O_7)_2$ (ROTHER, *J.* 1876, 564). — $Fe(NH_4)_2H(C_6H_5O_7)_2$ (ROTH., *J.* 1876, 564). — $Fe(NH_4)_3(C_6H_5O_7)_2$ (ROTH., *J.* 1876, 564). — $HO\cdot Fe(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$. Rotbraune Krystalle (LANDRIN, *A. ch.* [5] 25, 248). — $Fe_2(NH_4)H_2(C_6H_5O_7)_3$ bezw. $2FeC_6H_5O_7 + NH_4C_6H_7O_7$ (SI., *C.* 1905 II, 1623). — $Fe_2(NH_4)_2H(C_6H_5O_7)_3$ bezw. $2FeC_6H_5O_7 + (NH_4)_2C_6H_6O_7$ (SI., *C.* 1905 II, 1623). — $Fe_2(NH_4)_3(C_6H_5O_7)_3$ bezw. $2FeC_6H_5O_7 + (NH_4)_3C_6H_5O_7$ (SI., *C.* 1905 II, 1623). — $Fe_2(NH_4)_4H_2(C_6H_4O_7)_3$ bezw. $2FeC_6H_5O_7 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 + NH_3$ (SI., *C.* 1905 II, 1634). — $Fe_2(NH_4)H(C_6H_4O_7)_2$ bezw. $2FeC_6H_5O_7 + NH_3$ (SI., *C.* 1905 II, 1623). — $Fe_2(NH_4)H(C_6H_4O_7)_2 + 6H_2O$ bezw. $[Fe_2(OH)_3](NH_4)(C_6H_6O_7)_2 + 3H_2O$ (MAR., COR., *C.* 1901 II, 626). — $Fe(NH_4)C_6H_4O_7$ bezw. $FeC_6H_5O_7 + NH_3$ (SI., *C.* 1905 II, 1623). — $Fe(NH_4)C_6H_4O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$ bezw. $[Fe_2(OH)_3](NH_4)_2H_3(C_6H_4O_7)_2$ (MÉHU, *J.* 1873, 570). — $Fe(NH_4)C_6H_4O_7 + 3H_2O$ bezw. $[Fe_2(OH)_3](NH_4)_2H_3(C_6H_4O_7)_2 + 3H_2O$ (MAR., COR., *C.* 1901 II, 626). — $Fe(NH_4)C_6H_4O_7 + \frac{1}{2}NH_3$ bezw. $2FeC_6H_5O_7 + 3NH_3$ (SI., *C.* 1905 II, 1623). — $Fe(NH_4)C_6H_4O_7 + \frac{1}{2}NH_3 + 3H_2O$ bezw. $[Fe_2(OH)_3](NH_4)_3(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$ (MAR., COR., *C.* 1901 II, 626). — $(FeO)_2(NH_4)C_6H_5O_7 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 125, 148). — $FeK_6(C_6H_5O_7)_3$ (GEROCK, *C.* 1908 II, 231). — $Fe_2K_6(C_6H_4O_7)_3$ (STEVENS, *C.* 1908 II, 231). — Ferriarsencitrat. Gelbgrüne Krystalle (SORGER, D. R. P. 208711; *C.* 1909 I, 1784). — $Co_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. Hellrosa Pulver (HELDT, *A.* 47, 183). — $Co(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. Braune Krystalle (LANDRIN, *A. ch.* [5] 25, 254). — $Ni_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. Hellgrünes Pulver (HELDT, *A.* 47, 184). — $Ni(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. Blaugrüne Krystalle (LANDRIN, *A. ch.* [5] 25, 253).

Verbindungen von Citronensäure mit Harnstoff. $CH_4ON_2 + C_6H_8O_7$. Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699). — $2CH_4ON_2 + C_6H_8O_7$. Triklin pinakoidal (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 658; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 546).

Umwandlungsprodukt unbekannter Struktur aus Citronensäure.

Verbindung $C_5H_8O_5S$. *B.* Das Bariumsalz wird erhalten, wenn man 1 Teil wasserfreie Citronensäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zum Auftreten von schwefliger Säure erwärmt, nach dem Verdünnen mit Wasser die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, die vom Bleisulfid abfiltrierte Lösung in zwei gleiche Teile teilt, den einen von diesen mit Bariumcarbonat neutralisiert, den anderen hinzufügt und dann eindampft (WILDE, *A.* **127**, 170). — Bariumsalz $Ba(C_5H_7O_5S)_2$. Schwach gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Färbt sich bei 100° bräunlich. Neutralisiert man die wäßr. Lösung des Salzes mit Barytwasser und erwärmt die Lösung, so scheidet sich Bariumcarbonat aus; entfernt man aus der von dem Bariumcarbonat abfiltrierten Lösung das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlensäure und engt die Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich das saure Bariumsalz $Ba(C_3H_5O_4S)_2$ einer Säure $C_3H_6O_4S$ in Nadeln aus.

Funktionelle Derivate der Citronensäure.

Methyläthercitronensäure, Methylocitronensäure, β-Methoxy-tricarballylsäure $C_7H_{10}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Methoxydiallylessigsäure $CH_3\cdot O\cdot C(C_3H_5)_2\cdot CO_2H$ mit 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbade (SCHATZKI, Ж. **17**, 85; *B.* **18** Ref., 218). Durch Verseifung des Methylocitronensäuretrimethylesters (S. 567) mit 10%iger Salzsäure (ANSCHÜTZ, *A.* **327**, 230). — Prismatische Krystalle mit 1 Mol. Wasser (A.). Schmilzt wasserhaltig bei 98—99° (A.). Wird im Vakuum bei 70° wasserfrei (A.). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 130—131° (A.). Die wasserfreie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, in Benzol, Chloroform, Aceton fast unlöslich (A.). — $K_3C_7H_7O_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (SCH.). — $Ag_3C_7H_7O_7$ (A.). — $Ca(C_7H_9O_7)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Flocken (SCH.). — $Ba(C_7H_9O_7)_2 + 2H_2O$ (SCH.).

Acetylcitronensäure, β-Acetoxy-tricarballylsäure $C_8H_{10}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt wasserfreie Citronensäure mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade und löst das erhaltene Acetylcitronensäure-Anhydrid (Syst. No. 2625) in Wasser (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* **61**, 1005). — Krystalle. F: 138—140°. Sehr leicht löslich in Wasser. Verseifungsgeschwindigkeit: RATH, *A.* **358**, 117.

Tellurcitronensäure $C_{12}H_{14}O_{15}Te = OTe[O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H]_2$. Als Abkömmling dieser Säure ist vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführte Verbindung $(TeO)K_2(C_6H_6O_7)_2$ (S. 565) aufzufassen.

Molybdäncitronensäure $C_{12}H_{14}O_{16}Mo = O_2Mo[O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H]_2$. Als Abkömmlinge dieser Säure sind vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführten molybdänhaltigen Verbindungen (S. 565) aufzufassen.

Wolframcitronensäure $C_{12}H_{14}O_{16}W = O_2W[O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H]_2$. Als Abkömmlinge dieser Säure sind vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführten wolframhaltigen Verbindungen (S. 565) aufzufassen.

Citronensäurenitrat, „Nitrocitronensäure" $C_6H_7O_9N = O_2N\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von entwässerter Citronensäure in ein Gemenge von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure (CHAMPION, PELLET, *Bl.* [2] **24**, 448). — Krystalle. Unlöslich in Äther, in jedem Verhältnis in Alkohol löslich. — $Ba_3(C_6H_4O_9N)_2$. — $Pb_3(C_6H_4O_9N)_2$.

Arsenylcitronensäure $C_6H_7O_8As = OAs\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H$. Als Abkömmlinge dieser Säure sind vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführten arsenhaltigen Verbindungen (S. 564) aufzufassen.

Antimonylcitronensäure $C_6H_7O_8Sb = OSb\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H$. Als Abkömmlinge dieser Säure sind vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführten antimonhaltigen Verbindungen (S. 564, 565) aufzufassen.

Titancitronensäure $C_{12}H_{14}O_{15}Ti = OTi[O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H]_2$. Als ein Abkömmling dieser Säure ist vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführte Verbindung $(TiO)K_2(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$ (S. 564) aufzufassen.

Stannicitronensäure $C_{12}H_{14}O_{15}Sn = OSn[O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H]_2$. Als Abkömmling dieser Säure ist vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführte Verbindung $(SnO)(NH_4)_2(C_6H_6O_7)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (S. 564) aufzufassen.

Borylcitronensäure $C_6H_7O_8B = OB\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO_2H$. Als Abkömmlinge dieser Säure sind vielleicht die unter den citronensauren Salzen aufgeführten borhaltigen Verbindungen (S. 564) aufzufassen.

Citronensäuremonomethylester $C_7H_{10}O_7 = HO \cdot C_3H_4(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethylester aus Citronensäure und Methylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* **38**, 3194; vgl. DEMONDESIR, *C. r.* **33**, 229; *A.* **80**, 302). — Krystalle (aus Eisessig oder Aceton). F: 166—167° (SCH.). Löslich in Eisessig und Aceton, leicht löslich in Wasser (SCH.). — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und in Alkohol unlöslich (D.).

Acetyl-citronensäure-monomethylester $C_9H_{12}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_4(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Acetylcitronensäureanhydrid (Syst. No. 2625) mit absol. Methylalkohol (SCHROETER, *B.* **38**, 3195). — Sirup. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid Acetylcitronenanhydridsäuremethylester.

Citronensäuredimethylester $C_8H_{12}O_7 = HO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Citronensäuremonomethylester aus Citronensäure und Methylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (SCHROETER, SCHMITZ, *B.* **35**, 2085; SCHR., *B.* **38**, 3194; vgl. DEMONDESIR, *C. r.* **33**, 229; *A.* **80**, 302). Aus Citronensäure-dimethylester-amid (S. 569) in konz. Schwefelsäure mittels Natriumnitritlösung (SCHROETER, *B.* **38**, 3197). — Prismen oder Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen unscharf bei 125—126° (SCHR., SCHM.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol; sehr wenig in Äther (SCHR., SCHM.). — Läßt sich durch Trocknen bei 100° nicht in wasserfreiem Zustande gewinnen (SCHR., SCHM.). Spaltet beim Destillieren im Vakuum Wasser und Methylalkohol ab und gibt ein Gemisch von Citronensäureanhydridmethylester (?) mit anderen Produkten (SCHR., SCHM.). Bleibt bei der Einw. von Kaliumpermanganat größtenteils unverändert und wird von diesem zum kleineren Teil weitgehend abgebaut (SCHR., SCHM.). Bei der Einw. von absol. Schwefelsäure entstehen Acetondicarbonsäure und Kohlenoxyd (SCHR., *B.* **38**, 3195). Gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Acetylcitronensäuredimethylester (SCHR., *B.* **38**, 3194). — $Cu(C_8H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Blaue Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SCHR., SCHM.). — $AgC_8H_{11}O_7$. Blättchen (aus Alkohol) (SCHR., SCHM.). — $Ca(C_8H_{11}O_7)_2$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHR., SCHM.).

Acetyl-citronensäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Citronensäuredimethylester und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (SCHR., *B.* **38**, 3194). Aus Acetylcitronenanhydridsäuremethylester und Methylalkohol (SCHR.). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Petroläther und Benzol. Löst sich in Natronlauge mit blutroter Farbe. — Mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$.

Citronensäuretrimethylester $C_9H_{14}O_7 = HO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Citronensäure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (SAINT-EVRE, *A.* **60**, 325). — Trikline (SÉNARMONT; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 478) Krystalle. F: 78,5—79° (HUNÄUS, *B.* **9**, 1750). Siedet bei 283—287° unter gewöhnlichem Druck und zerfällt dabei teilweise in Wasser und Aconitsäuretrimethylester (HU.). Kp_{16}: 176° (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* **18**, 1953). Molekulare Verbrennungswärme: 983,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 351). — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* **17**, 2683). Gibt mit Phosphorpentachlorid Chlortricarballylsäuretrimethylester (Bd. II, S. 817) (HU.). Liefert mit konz. wäßr. Ammoniak Citronensäuremono-, -di- und -triamid (BE., HO.).

Methyläthercitronensäuretrimethylester, Methylocitronensäure-trimethylester $C_{10}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Citronensäuretrimethylester, Methyljodid und Silberoxyd im siedenden kochsalzhaltigen Wasserbade (ANSCHÜTZ, *A.* **327**, 229). — Flüssig. Kp_{12}: 159—160°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

Acetyl-citronensäure-trimethylester $C_{11}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Citronensäuretrimethylester und Acetylchlorid (HUNÄUS, *B.* **9**, 1750). — Flüssig. Kp: 280—282° (HU.); Kp_{15}: 171° (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* **18**, 1954). — Zerfällt beim Erhitzen auf 250—280° unter Bildung von Essigsäure und Aconitsäuretrimethylester (A., K.).

Citronensäuremonoäthylester $C_8H_{12}O_7 = HO \cdot C_3H_4(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Präparat von Petriew und Eghis $C_8H_{12}O_7 = HO \cdot C_3H_4(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Citronensäuretriäthylester in Alkohol, neben einer Säure $C_6H_{10}O_6$ (?) (P., E., Ж. **7**, 157). — Dickes, nicht destillierbares Öl. — $Ag_2C_8H_{10}O_7$. Amorph. Unlöslich in Wasser.

b) Präparat von Claus $C_8H_{12}O_7 = HO \cdot C_3H_4(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Citronensäuretriäthylester in Gegenwart von wenig Wasser, neben Citronensäurediäthylester (S. 568) und wenig Citronensäure (CL., *B.* **8**, 867). — Nadelförmige Säulen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Na_2C_8H_{10}O_7$ (bei 100°). Prismen. Schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2C_8H_{10}O_7$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in

siedendem Wasser. — Bariumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bleisalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

Citronensäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = HO \cdot C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

a) Präparat von Claus $C_{10}H_{16}O_7 = HO \cdot C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Citronensäuretriäthylester in Gegenwart von wenig Wasser, neben Citronensäuremonoäthylester und wenig Citronensäure (CL., *B.* **8**, 867). — Die freie Säure scheint nicht zu krystallisieren. — $NaC_{10}H_{15}O_7$ (bei 100°). Zerfließt an der Luft. In absolutem Alkohol sehr leicht löslich.

b) Präparat von Schroeter $C_{10}H_{16}O_7 = HO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Citronensäure mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (SCH., *B.* **38**, 3198). — Nicht erstarrendes Öl. Leicht löslich in Wasser und Äther. — $AgC_{10}H_{15}O_7$. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

Citronensäuretriäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = HO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (THÉNARD, *Gm.* **2**, 849; MALAGUTI, *A.* **21**, 267). Aus Citronensäure und Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff (HELDT, *A.* **47**, 195; PEBAL, *A.* **98**, 67). Beim Erhitzen von citronensaurem Silber mit Äthyljodid in geschlossenem Rohr auf 100° (CONEN, *B.* **12**, 1654). — *Darst.* Man sättigt ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Citronensäure und absolutem Alkohol unter Wasserkühlung mit Chlorwasserstoff, läßt 24 Stunden stehen und leitet dann Luft durch die Flüssigkeit. Man entfernt den Rest des gelösten Chlorwasserstoffs und den Alkohol durch Destillation auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke, schüttelt den Destillationsrückstand zur Entfernung der unveränderten Citronensäure mit dem gleichen Volum Wasser und trennt den Ester von der Lösung im Scheidetrichter. Den in der wäßr. Lösung enthaltenen Anteil des Esters gewinnt man durch Ausäthern und Abdestillieren des Lösungsmittels. Zur weiteren Reinigung destilliert man den Ester unter vermindertem Druck (CONEN, *B.* **12**, 1653).

Geruchloses dickes Öl von sehr bitterem Geschmack. Siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei etwa 294° (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **55**, 237). Kp_{75}: 218° (SK., R.). Kp_{30-35}: 212—213°; Kp_{100}: 230—233°; Kp_{200}: 253—255°; Kp_{300}: 261—263° (CONEN, *B.* **12**, 1653). Kp_{17}: 185° (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* **18**, 1953). D_4^{20}: 1,1369 (CONEN, *B.* **12**, 1654; BRÜHL, *A.* **203**, 29). n_α^{20}: 1,44302; n_D^{20}: 1,44554; n_γ^{20}: 1,45609 (BR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1459,626 Calorien (LUGININ, *A. ch.* [6] **8**, 139). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf den Triäthylester in Gegenwart von wenig Wasser entstehen der Citronensäurediäthylester, der Citronensäuremonoäthylester und wenig Citronensäure (CLAUS, *B.* **8**, 867). Bei der Einw. von Natriumamalgam in Gegenwart von Alkohol entsteht ausschließlich Citronensäuremonoäthylester neben sehr geringen Mengen einer Säure $C_6H_{10}O_6$ (?) (PETRIEW, EGHIS, Ж. **7**, 157). Über die Verseifung durch wäßr.-alkoholische Natronlauge vgl. MIELI, *G.* **36** I, 490. Über die Einw. vom alkoholischen Ammoniak vgl.: SARANDINAKI, *B.* **5**, 1101; KÄMMERER, *B.* **8**, 736. Gibt mit PCl_3 im geschlossenen Rohr bei 100° (CO., *B.* **12**, 1655) oder mit PCl_5 in siedendem Schwefelkohlenstoff Aconitsäuretriäthylester (BR., *A.* **235**, 20). — $C_{12}H_{20}O_7 + 3SbCl_5$. Nadeln. Zersetzt sich leicht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1127).

Äthyläthercitronensäuretriäthylester, Äthylocitronensäuretriäthylester $C_{14}H_{24}O_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt in eine absolut-ätherische Lösung von Citronensäuretriäthylester Natrium und dann Äthyljodid ein (CONEN, *B.* **12**, 1654). — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 290° (CO.). $Kp_{145-150}$: 237—238° (CO.). D_4^{20}: 1,1022 (CO.; BRÜHL, *A.* **203**, 30). Kaum löslich in Wasser (CO.). n_α^{20}: 1,44582; n_D^{20}: 1,44844 (BR.). — Wird durch alkoholische Kalilauge unter Bildung von Citronensäure verseift (CO.).

Acetyl-citronensäure-triäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Citronensäuretriäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* **129**, 192). — Flüssig. Kp_{100}: 228—229°; Kp_{40}: 214° (RUHEMANN, *B.* **20**, 802); Kp_{15}: 197° (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* **18**, 1954). D^{15}: 1,1459 (R.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (W.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 250—280° unter Bildung von Essigsäure und Aconitsäuretriäthylester (A., K.). Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak Citrazinamid $N \lessgtr \begin{matrix} C(OH) \cdot CH \\ C(OH) : CH \end{matrix} \gtrless C \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 3349) (R.).

Citronensäuretripropylester $C_{15}H_{26}O_7 = HO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Citronensäure und Propylalkohol mit Chlorwasserstoff (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* **18**, 1953). — Flüssig. Kp_{13}: 198°.

Acetyl-citronensäure-tripropylester $C_{17}H_{28}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Citronensäuretripropylester mit Acetyl-

chlorid (A., K., *B.* **18**, 1954). — Flüssig. Kp_{13}: 205°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 250—280° unter Bildung von Essigsäure und Aconitsäuretripropylester.

Citronensäuremonoisoamylester $C_{11}H_{18}O_7 = HO\cdot C_3H_4(CO_2H)_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei längerem Erwärmen von äquimolekularen Mengen Citronensäure und Isoamylalkohol auf 120° (BREUNLIN, *A.* **91**, 318). — Warzen. In jedem Verhältnis löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $(NH_4)_2C_{11}H_{16}O_7$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $NaC_{11}H_{17}O_7$. — $KC_{11}H_{17}O_7$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_{17}O_7)_2 + xH_2O$. Blätter.

Citronensäure-monoäthyl-monoisoamylester $C_{13}H_{22}O_7 = HO\cdot C_3H_4(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Citronensäuremonoisoamylester in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff (BREUNLIN, *A.* **91**, 322). — Dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

Acetylcitronensäure-dimethylester-chlorid $C_{10}H_{13}O_7Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus Acetylcitronensäuredimethylester und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, *B.* **38**, 3195). — Hellgelbes Öl. Gibt in Chloroform mit Ammoniak Acetylcitronensäuredimethylesteramid.

Leichtverseifbares Citronensäuremonoamid $C_6H_9O_6N = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf Citronensäuretrimethylester, neben Citronensäure-diamid und -triamid (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* **17**, 2686). — Krystalle. F: 138°. Äußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Ammoniak und Citronensäure. Gibt beim Erwärmen mit 70—75%iger Schwefelsäure auf 130—135° Citrazinsäure $N\begin{matrix}C(OH)\cdot CH\\C(OH):CH\end{matrix}{>}C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3349). — $Ag_2C_6H_7O_6N$. Gelblichweißes Pulver.

Schwerverseifbares Citronensäuremonoamid $C_6H_9O_6N = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Citronensäurediäthylesteramid (s. u.) mit Natronlauge bei Zimmertemperatur (SCHROETER, *B.* **38**, 3199). — Ist beständig gegen überschüssige Natronlauge. — $Ag_2C_6H_7O_6N$. Nadeln.

Citronensäure-dimethylester-amid $C_8H_{13}O_6N = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Citronensäuredimethylesternitril mit konz. Schwefelsäure (SCHR., *B.* **38**, 3196). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 106—107°. — Bleibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid unverändert. In konz.-schwefelsaurer Lösung entsteht mit Natriumnitrit Citronensäuredimethylester.

Acetylcitronensäure-dimethylester-amid $C_{10}H_{15}O_7N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Chloroformlösung von Acetylcitronensäuredimethylesterchlorid (SCHR., *B.* **38**, 3195). — Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 108—109°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Äther und Petroläther.

Citronensäure-diäthylester-amid $C_{10}H_{17}O_6N = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt Acetondicarbonsäurediäthylester in Alkohol mit Kaliumcyanid und rauchender Salzsäure unter Kühlung um und trägt das erhaltene Nitril in konz. Schwefelsäure ein, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf (SCHR., *B.* **38**, 3198). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). — F: 74°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Mit Natronlauge entsteht bei Zimmertemperatur das schwerverseifbare Citronensäuremonoamid. Durch Destillation unter 13 mm Druck entsteht unter Alkoholabspaltung ein Öl (Citronensäure-monoäthylester-imid?), das bei der Verseifung Citronensäure-imid (Syst. No. 3372) liefert.

Citronensäureimid $C_6H_7O_5N = \begin{matrix}HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}{>}NH$ s. Syst. No. 3372.

Citronensäurediamid $C_6H_{10}O_5N_2 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Citronensäuretrimethylester und konz. wäßrigem Ammoniak, neben Citronensäure-monoamid und -triamid (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* **17**, 2685). — Blättchen. F: 158°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erwärmen unter Abgabe von Ammoniak. Gibt beim Erwärmen mit 70—75%iger Schwefelsäure auf etwa 130° Citrazinsäure. — $AgC_6H_9O_5N_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

Citronensäuretriamid, Citrotriamid, Citramid $C_6H_{11}O_4N_3 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Tl. Citronensäuretrimethylester mit 4—5 Tln. wäßrigem Ammoniak (D: 0,88) (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* **17**, 2684). — Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich oberhalb 200° und schmilzt bei 210—215° zu einer schwarzen Flüssigkeit. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 2,7 Tle. und bei 100° 33,3 Tle. Triamid. Unlöslich

in Alkohol und Äther. — Liefert mit Salzsäure auf dem Wasserbade oder besser mit 70—75%iger Schwefelsäure bei etwa 130° Citrazinsäure.

Citronensäure-tris-[oxymethyl-amid] $C_9H_{17}O_7N_3 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH)_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Formaldehyd und Citronensäuretriamid in Wasser in Gegenwart von Bariumhydroxyd (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 144). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 149° und 161° unter Zersetzung. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Glycerin, Glykol, Äthylenchlorhydrin; leicht löslich in Wasser.

Citronensäure-dimethylester-nitril $C_8H_{11}O_5N = HO\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Acetondicarbonsäuredimethylester in Äther mit Kaliumcyanid und rauchender Salzsäure (SCHROETER, *B.* **38**, 3196). — Krystalle (aus Wasser oder aus Chloroform + Petroläther). F: 53°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure Citronensäuredimethylesteramid.

Derivat eines Schwefel-Analogons der Citronensäure.

β-Oxy-trithiotricarballylsäure-triäthylester, Trithiocitronensäure-triäthylester $C_{12}H_{20}O_4S_3 = HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenreiben von Citronensäuretriphenylester mit absolutem Äther und etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Natrium-Äthylmercaptid (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 470). — Mercaptanartig riechendes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren, selbst im Vakuum.

3. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_7$.

1. ***3-Methylsäure-hexanol-(2)-disäure, α-Oxy-butan-α.β.δ-tricarbonsäure*** $C_7H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Die Lactonsäure $C_7H_8O_6$ (Syst. No. 2621) entsteht, wenn man 30 g Chinolinsäure in ca. 500 ccm Wasser mit Natriumcarbonat neutralisiert, ca. 200 g Kaliumhydroxyd hinzugibt, bei 90—100° portionenweise 4%iges Natriumamalgam einträgt, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft (PERLMUTTER, *M.* **13**, 842). — Die freie Säure scheint nicht zu existieren; die Salze entstehen durch Aufspaltung der Lactonsäure und liefern beim Ansäuern die Lactonsäure zurück. Beim Erhitzen der Lactonsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 170—180° erhält man 3-Methylsäure-hexandisäure. — $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$ (bei 200°). Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser.

2. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(2)-disäure, γ-Oxy-butan-α.β.γ-tricarbonsäure*** $C_7H_{10}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *Darst.* Man feuchtet 32,5 g Kaliumcyanid mit Wasser an, fügt eine ätherische Lösung von 21,6 g Acetbernsteinsäureester hinzu, läßt langsam die zur Zersetzung des KCN nötige Menge konz. Salzsäure zutropfen, verseift das entstandene unbeständige Cyanhydrin $CH_3\cdot C(OH)(CN)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch eintägiges Stehenlassen mit überschüssiger konz. Salzsäure zur Estersäure und letztere durch 2-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Kali im Wasserbad zum Kaliumsalz der Oxytricarbonsäure; dann neutralisiert man mit Essigsäure, fällt mit Bleiacetat und zersetzt das in Wasser suspendierte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff; beim Eindampfen hinterbleibt die Lactonsäure $C_7H_8O_6$ (Syst. No. 2621) (RACH, *A.* **234**, 37). Man behandelt Acetbernsteinsäureester in ätherischer Lösung mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. Kaliumcyanid und der entsprechenden Menge Salzsäure, verseift durch 6—8-stündiges Erhitzen mit viel überschüssiger Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit trocknem Essigester aus (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 304). — Die freie Säure scheint nicht zu existieren; beim Zerlegen der Salze durch Säuren erhält man sofort die Lactonsäure (R.). Die Salze entstehen durch längeres Stehen der Lactonsäure mit überschüssigen Basen (R.). — $Ca_3(C_7H_7O_7)_2$. Amorph, nach dem Trocknen schwer löslich in Wasser (R.). — $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$. Amorpher, pulveriger Niederschlag (R.).

3. ***2-Methylol-3-methylsäure-pentandisäure, δ-Oxy-butan-α.β.γ-tricarbonsäure*** $C_7H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen durch längeres Kochen der Lactonsäure, Cinchonsäure (Syst. No. 2621), mit Ätzalkalien (WEIDEL, HOFF, *M.* **13**, 586). — $Ca_3(C_7H_7O_7)_2$ (bei 190°). Gummi. — $Ba_3(C_7H_7O_7)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser erst über 200° vollständig.

4. 2-Methylsäure-heptanol-(4)-disäure, γ-Oxy-pentan-α.α.ε-tricarbonsäure

$C_8H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Lactonester $\underbrace{CO-CH_2\cdot CH_2-CH}_{O}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 2621) entsteht aus 1 Mol. δ-Chlor-

valerolacton und 2 Mol. Natriummalonester in Alkohol; durch Kochen mit Natronlauge erhält man daraus die Säure (LEUCHS, MÖBIS, *B.* **42**, 1235). — Sirup. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3C_8H_9O_7$.

Triamid $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Lactonester $OC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Ring: OC—O—CH) (Syst. No. 2621) mit alkoh. Ammoniak bei 100° (LEUCHS, MÖBIS, *B.* **42**, 1235). — Nadeln und Stäbchen (aus 90%igem Alkohol). F: 154—155° (korr.) (Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Aceton und Essigester.

5. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{14}O_7$.

1. ***Oxyisocamphoronsäure*** $C_9H_{14}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von Pinonsäure (Syst. No. 1284) durch Kaliumpermanganat (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1350). — $K_3C_9H_{11}O_7$. — $Ag_3C_9H_{11}O_7$.

Lacton der Oxyisocamphoronsäure, Isocamphoransäure $C_9H_{12}O_6$. *B.* Die Oxyisocamphoronsäure, welche bei der Oxydation von Pinonsäure mit Kaliumpermanganat entsteht (s. o.), wird im Vakuum destilliert (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1350). — Krystalle (aus Chloroform). F: 143,5°.

2. ***Oxy-carbonsäure*** $C_9H_{14}O_7$, vermutlich Oxyderivat von $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus einer Säure, welche durch folgeweise Behandlung von Methacrylsäureester mit Natrium-Methylmalonester, Einwirkung von Jodessigester und Hydrolyse mit Salzsäure erhalten wurde, durch Oxydation mit Salpetersäure (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 70). — Krystalle (aus Äther). F: 137°.

6. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_7$.

1. ***2.4.4-Trimethyl-3-methylsäure-hexanol-(3)-disäure, γ-Oxy-β.β-dimethyl-pentan-α.γ.δ-tricarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Oxo-trimethyl-bicyclopentan-tricarbonsäure-triäthylester $(CH_3)_2C\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)-C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C(CO_2\cdot C_2H_5)-CO\end{matrix}$ (Syst. No. 1368a) mit alkoh. Kalilauge entsteht die entsprechende Lactondicarbonsäure $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\\ CO\text{———}O\end{matrix}$ (Syst. No. 2621), die mit siedendem Barytwasser das Bariumsalz der Oxytricarbonsäure liefert (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 789). — Die Lactonsäure gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid γ-Chlor-β.β-dimethyl-pentan-α.γ.δ-tricarbonsäure. — $Ba_3(C_{10}H_{13}O_7)_2$ (bei 100°). Sandiges Pulver. Schwer löslich in Wasser.

2. ***3-Methoäthylol-(3¹)-3-äthylsäure-pentandisäure, 2-Methyl-3.3-diäthylsäure-pentanol-(2)-säure-(5), β-Oxy-isobutan-α.α.α-triessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_7 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)_3$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Chloroxyisopropylglutarsäuremonoäthylester durch 2-tägiges Erwärmen von 8,5 g festem Acetonchloroform und 44,5 g Acetessigester mit einer Lösung von 4 g Natrium in absol. Alkohol; man verseift mit Kalilauge (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 521). — Öl. — $K_3C_{10}H_{13}O_7$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_7 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (W., SCH., *J. pr.* [2] **41**, 521). F: 62°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

7. 3.3-Dimethyl-4.5-dimethylsäure-heptanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-β.β-dimethyl-hexan-α.γ.δ-tricarbonsäure $C_{11}H_{18}O_7 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

B. Durch Kochen von Äthoxydimethyläthylcyclopentanondicarbonsäure $\begin{matrix}HO_2C\cdot C(O\cdot C_2H_5)\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\\ C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 1452) mit konzentrierter Salzsäure entsteht die Lactonsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———}C(CO_2H)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2621), welche beim Kochen mit Alkalien die Salze der Oxy-tricarbonsäure bildet (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 775). — $Ag_3C_{11}H_{15}O_7$. Weiße amorphe Masse. — $Ba_3(C_{11}H_{15}O_7)_2$ (bei 100°). Weißer Niederschlag.

8. **Agaricinsäure** $C_{22}H_{40}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot C_{16}H_{33}$ (?) s. Syst. No. 4739, bei Harz des Lärchenschwamms.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

Oxy-carbonsäuren $C_6H_6O_7$.

1. ***2-Methylsäure-penten-(2 oder 3)-ol-(3)-disäure, β-Oxy-α- oder β-propylen-α.α.γ-tricarbonsäure*** $C_6H_6O_7 = (HO_2C)_2C{:}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $(HO_2C)_2CH \cdot C(OH){:}CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Acetontricarbonsäure $(HO_2C)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Syst. No. 302.

β-Methoxy-α- oder γ-cyan-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure-diäthylester, O-Methyl-cyanacetondicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN){:}C(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(O \cdot CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Silberverbindung des Cyanacetondicarbonsäureäthylesters (Syst. No. 302) (Derôme, *C. r.* **132**, 700). — Durchsichtige Krystalle (aus Äther). F: 70°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform. — Bei Einw. von Ammoniak entsteht β-Imino-α-cyan-glutarsäure-äthylester-amid.

β-Äthoxy-α- oder γ-cyan-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure-diäthylester, O-Äthyl-cyanacetondicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{17}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN){:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(O \cdot C_2H_5){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Cyanacetondicarbonsäurediäthylesters (Syst. No. 302) und Äthyljodid (Derôme, *C. r.* **130**, 1477; **132**, 699). — Weiße Krystalle (aus Äther). F: 55°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Chloroform und Benzol.

β-Propyloxy-α- oder γ-cyan-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure-diäthylester, O-Propyl-cyanacetondicarbonsäure-diäthylester $C_{13}H_{19}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN){:}C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Cyanacetondicarbonsäurediäthylesters (Syst. No. 302) und Propyljodid (D., *C. r.* **132**, 701). — Nadeln. F: 20°. Löslich in Äther und Chloroform.

2. ***3-Methylsäure-penten-(2)-ol-(2)-disäure, α-Oxy-α-propylen-α.β.γ-tricarbonsäure*** $C_6H_6O_7 = HO_2C \cdot C(OH){:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Oxalbernsteinsäure $HO_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Syst. No. 302.

α-Propyloxy-propylen-α.β.γ-tricarbonsäure-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyljodid und der Natriumverbindung des Oxalbernsteinsäuretriäthylesters (Blaise, Gault, *C. r.* **147**, 199). — Kp_{20}: 202—203°. — Liefert bei der Verseifung mit Bromwasserstoffsäure Äthylbromid, Propylbromid und α-Keto-glutarsäure.

6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_8$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_8$.

1. ***Heptanhexol-(2.3.4.5.6.7)-säuren-(1), α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxy-hexan-α-carbonsäuren, Hexaoxy-önanthsäuren*** $C_7H_{14}O_8 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Nomenklatur vgl.: Philippe, *A. ch.* [8] **26**, 295; Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 3. Aufl. [Leipzig 1914], S. 352.

a) *d-Glyko-α-heptonsäure* $C_7H_{14}O_8 = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glykose und Blausäure in konz. wäßr. Lösung durch längeres Digerieren bei Zimmertemperatur oder bei 35° (Kiliani, *B.* **19**, 769). Durch mehrstündiges Erhitzen einer Invertzuckerlösung mit Blausäure auf 100° im geschlossenen Gefäß (Schützenberger, *Bl.* [2] **36**, 144). Durch Erhitzen des d-Glyko-β-heptonsäure-lactons (S. 573 unter No. b) mit wäßr.

Pyridin auf 140° (E. FISCHER, *A.* **270**, 87). Aus d-Glyko-α-heptose (Bd. I, S. 934) mit Bromwasser (E. F., *A.* **270**, 76). Durch Erhitzen von „Lactosecarbonsäure" $C_{13}H_{24}O_{13}$ (Syst. No. 4752) oder „Maltosecarbonsäure" $C_{13}H_{24}O_{13}$ (Syst. No. 4754) mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REINBRECHT, *A.* **272**, 199, 200). Bei der fermentativen Spaltung von Amygdalin (MAQUENNE, *Bl.* [2] **43**, 530). Bei der Spaltung von Lotusinsäure (Syst. No. 4776) durch verdünnte Säuren (DUNSTAN, HENRY, *C.* **1901 II**, 594). — *Darst.* Man löst 5 kg wasserfreie d-Glykose in 25 Liter 3%iger wäßr. Blausäure unter Zusatz von 10 ccm wäßr. Ammoniak, läßt 6 Tage bei 25° stehen, erhitzt rasch zum Sieden und kocht mit einer Lösung von 6,7 kg krystallisiertem Bariumhydroxyd in 20 Liter Wasser bis zum Verschwinden des Ammoniaks; dann übersättigt man mit Schwefelsäure, kocht die Blausäure weg, fällt den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure und konzentriert das Filtrat auf dem Wasserbad zum Sirup, aus dem bei mehrwöchigem Stehen das d-Glyko-α-heptonsäurelacton (Syst. No. 2569) krystallisiert; man verreibt mit 80%igem Alkohol und saugt ab. Aus den Mutterlaugen läßt sich durch Einengen noch etwas α-Lacton gewinnen; gelöst bleibt das Lacton der d-Glyko-β-heptonsäure (E. FISCHER, *A.* **270**, 71; vgl. auch E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 86).

Die freie Säure zerfällt in wäßr. Lösung allmählich in Lacton und Wasser. Geschwindigkeit der Lactonbildung: HJELT, *B.* **29**, 1862. Die Salze entstehen durch Kochen des Lactons mit Basen oder Carbonaten. — Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 288. Das Lacton gibt mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung d-Glyko-α-heptose (Bd. I, S. 934) (E. F., *A.* **270**, 72), während beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Önanthsäure und γ-Heptolacton (Syst. No. 2459) entstehen (K., *B.* **19**, 1128). Durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 40° erhält man eine Pentaoxypimelinsäure (d-Glyko-α-pentaoxypimelinsäure) (S. 589), deren Lactonsäure bei 143° schmilzt und optisch inaktiv ist (K., *B.* **19**, 1917; E. F., *A.* **270**, 66, 90). Das Natriumsalz gibt mit Benzaldehyd und Salzsäure eine Monobenzalverbindung (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 306).

Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +7,2° (6,5 g Säure-Ion in 100 ccm wäßr. Lösung) (VAN EKENSTEIN, JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* **21**, 383). — $Ca(C_7H_{13}O_8)_2$ (im Vakuum getrocknet). Amorph (K., *B.* **19**, 771). — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser (E. F., HIRSCHBERGER, *B.* **22**, 372).

Diformal-α-glykoheptonsäure $C_9H_{14}O_8$ s. Syst. No. 3017.

b) ***d-Glyko-β-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8$ = $HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben d-Glyko-α-heptonsäure (S. 572), aus Glykose und Cyanwasserstoff usw. (E. FISCHER, *A.* **270**, 83). — *Darst.* 1 Tl. der sirupförmigen Mutterlauge von der Darstellung des α-Glykoheptonsäurelactons wird mit 1 Tl. Brucin und 15 Tln. heißem Wasser vermischt und nach Kochen mit Tierkohle zum Sirup verdampft; das auskrystallisierte Brucinsalz wird aus heißem 90%igem Alkohol umkrystallisiert und dann durch Baryt zerlegt; man fällt die Lösung genau durch Schwefelsäure aus und dampft ein, wobei das Lacton der β-Säure (Syst. No. 2569) auskrystallisiert (E. F.). — Das Lacton gibt mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 40° eine Pentaoxypimelinsäure (d-Glyko-β-pentaoxypimelinsäure, S. 589), deren Lactonsäure bei 177° schmilzt und optisch aktiv ist (E. F.). Mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure entsteht d-Glyko-β-heptose (E. F.), bei weiterer Einw. d-Glyko-β-heptit (PHILIPPE, *C. r.* **147**, 1481).

c) ***Mannoheptonsäuren, „Mannosecarbonsäuren"*** $C_7H_{14}O_8$ =

I. $HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ u. II. $HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

α) ***d-Mannoheptonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). — *B.* Das Ammoniumsalz und das Amid entstehen bei 3-tägigem Stehen einer Lösung von 50 g d-Mannose in 250 g Wasser mit 18 ccm wasserfreier Blausäure und etwas Ammoniak (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* **22**, 370). — *Darst.* Man erwärmt 10 kg Steinnußspäne 8 Stunden mit 20 Liter 6%iger Salzsäure, koliert, neutralisiert die saure Lösung durch $PbCO_3$, entfernt das überschüssige Blei durch Soda, filtriert, dampft das Filtrat zum Sirup ein und löst diesen in der 4-fachen Menge Wasser. Man versetzt diese Mannose-Lösung in 8 Portionen mit der berechneten Menge Blausäure und etwas Ammoniak, läßt 3 Tage stehen, erwärmt 4 Stunden auf 50°, verdampft die Blausäure und verdunstet den Rückstand mit einer Lösung von 80 g

krystallisiertem Barythydrat in Wasser. Das reine Bariumsalz löst man in 10 Tln. Wasser; man versetzt diese Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure, filtriert, dampft das Filtrat ein und löst den Rückstand in wenig warmem Wasser. Beim Stehen krystallisiert die Mannoheptonsäure aus, die man wiederholt aus Wasser umkrystallisiert (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **23**, 2226). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Lactonbildung bei 175° (E. F., P.). Löst sich bei 30° in 25 Tln. Wasser; die Lösung ist schwach linksdrehend (E. F., P.). Geht beim Kochen der wäßr. oder alkoholischen Lösung, beim Stehen über konz. Schwefelsäure oder bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° teilweise in das Lacton (Syst. No. 2569) über (E. F., P.). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 45—50° eine in salzsaurer Lösung linksdrehende Pentaoxypimelinsäure (d-Manno-pentaoxypimelinsäure) (S. 589) (HARTMANN, *A.* **272**, 194). Beim Kochen des Bariumsalzes mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Önanthsäure (E. F., HI., *B.* **22**, 372). Das Lacton gibt mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure d-Mannoheptose (Bd. I, S. 935) (E. F., P., *B.* **23**, 2228).

$NaC_7H_{13}O_8$. Nadeln. F: 220—225° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (E. F., P.). — $Ca(C_7H_{13}O_8)_2$ (über Schwefelsäure im Vakuum). Nädelchen. Löslich in ca. 30 Tln. heißem Wasser (HA.). — $Sr(C_7H_{13}O_8)_2$. Undeutlich krystallinisch. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz (HA.). — $Ba(C_7H_{13}O_8)_2$ (im Vakuum getrocknet). Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (E. F., HI.). — $Cd(C_7H_{13}O_8)_2$. Nadeln. Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser (HA.).

β) ***l-Mannoheptonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, S. 573). *B.* Man läßt l-Mannose in 5 Tln. Wasser mit etwas mehr als der berechneten Menge Blausäure bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen und kocht mit $1^1/_2$ Tln. krystallisiertem Barythydrat (SMITH, *A.* **272**, 183). — Die freie Säure geht beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung auf dem Wasserbade zum Teil in das Lacton (Syst. No. 2569) über. Durch Reduktion des Lactons in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht l-Mannoheptose (Bd. I, S. 935). — $Ba(C_7H_{13}O_8)_2$ (im Vakuum getrocknet). Krystalle (aus 10 Tln. Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

γ) ***dl-Mannoheptonsäure*** (Formel I + Formel II, S. 573). *B.* Das Lacton (Syst. No. 2569) entsteht beim Eindampfen einer wäßr. Lösung gleicher Teile d- und l-Mannoheptonsäurelacton (SMITH, *A.* **272**, 185). Aus dl-Mannose (Bd. I, S. 909) und Blausäure (S.). — Durch Reduktion des Lactons in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht dl-Mannoheptose. — $Ca(C_7H_{13}O_8)_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen.

d) ***d-Gala-α-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht als Hauptprodukt (neben wenig d-Gala-β-heptonsäureamid) durch 12-stündiges Stehen von d-Galaktose mit wäßr. Blausäure und etwas Ammoniak (KILIANI, *B.* **21**, 915; **22**, 521; MAQUENNE, *C. r.* **106**, 286). Bei mehrstündigem Erhitzen von d-Gala-β-heptonsäure mit 1 Tl. Pyridin und 5 Tln. Wasser auf 135—140° (E. FISCHER, *A.* **288**, 154). — *Darst.* Man löst 100 g reine Galaktose in 150 ccm warmem Wasser und versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung mit 28 ccm wasserfreier Blausäure und 2—3 Tropfen Ammoniak; das nach 3-tägigem Stehen bei 0° ausgeschiedene d-Gala-α-heptonsäureamid wird von der d-Gala-β-heptonsäureamid enthaltenden Mutterlauge abfiltriert, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und mit 10 Tln. heißem Wasser und $1^1/_2$ Tln. krystallisiertem Barythydrat gekocht (E. F., *A.* **288**, 141).

Nädelchen (aus kalter wäßr. Lösung beim Eindunsten im Vakuum). Schmilzt (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) unter Wasserabspaltung bei 145° (K., *B.* **21**, 917; M.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (M.). — Geht beim Erhitzen der wäßr. Lösung teilweise in das Lacton (Syst. No. 2569) über (K., *B.* **21**, 917). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° d-Gala-α-pentaoxypimelinsäure (S. 589) (K., *B.* **22**, 522; E. F., *A.* **288**, 155) und als Nebenprodukt das Lacton

$$\overset{\displaystyle O\overline{\qquad\qquad\qquad}CO}{OHC\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot OH}$$

(Syst. No. 2569) (K., *B.* **22**, 1385). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam liefert das d-Gala-α-heptonsäurelacton d-Gala-α-heptose (Bd. I, S. 935); beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstehen γ-Heptolacton (Syst. No. 2459) und wenig Önanthsäure (K., *B.* **21**, 918).

$KC_7H_{13}O_8 + {}^1/_2H_2O$. Prismen oder Nadeln (KILIANI, *B.* **21**, 917). — Calciumsalz. Amorph, gummiartig (K., *B.* **21**, 917). — $Ba(C_7H_{13}O_8)_2$. Mikroskopische Nadeln (MAQUENNÉ, *C. r.* **106**, 288). Langsam löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: ca. 5° 30′ (in Wasser;

c = 12,01) (M.). — $Pb(C_7H_{13}O_8)_2 + H_2O$. Feine Nädelchen (aus Wasser). In heißem Wasser beträchtlich leichter löslich als in kaltem (K., *B.* **22**, 521).

d-Gala-α-heptonsäure-amid $C_7H_{15}O_7N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 194° (Zers.) (Maquenne, *C. r.* **106**, 287). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Wird durch heißes Wasser leicht verseift.

e) ***d-Gala-β-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8$ = $HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—CH(OH)\cdot CO_2H$.

B. Entsteht neben d-Gala-α-heptonsäure (S. 574) aus Galaktose und HCN (E. Fischer, *A.* **288**, 152). Zur Trennung der beiden Säuren werden die Phenylhydrazinderivate dargestellt und wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei sich das α-Derivat zuerst abscheidet. Man krystallisiert schließlich aus 25 Tln. heißem Alkohol von 50 % um und spaltet das Phenylhydrazid der β-Säure durch Kochen mit Barytwasser. — Die freie Säure verwandelt sich beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung teilweise in das Lacton. Wandelt sich beim Erhitzen mit 5 Tln. Wasser und Pyridin auf 140° teilweise in die α-Säure um. Das Lacton liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam d-Gala-β-heptose. Mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 50° entsteht d-Gala-β-pentaoxypimilinsäure (S. 590). — Das Kalium-, Calcium- und Bariumsalz sind gummiartig und äußerst leicht löslich in Wasser.

2. ***2-Methylol-hexanpentol-(2.3.4.5.6)-säure-(1), α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxy-hexan-β-carbonsäure, d-Fructo-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8$ = $HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$. *Darst.* Man läßt 10 g des Nitrils (s. u.) bei gewöhnlicher Temperatur ca. 2 Stunden mit konz. Salzsäure stehen, verdünnt mit Wasser, verdampft auf dem Wasserbad zum Sirup bis zur möglichst vollständigen Entfernung der Salzsäure, nimmt in Wasser auf, filtriert und dampft die Lösung mit überschüssigem Barythydrat ein; dann sättigt man mit Kohlensäure, entfärbt mit Tierkohle, fällt das Barium durch Schwefelsäure und den Rest der Salzsäure durch Silberoxyd und verdampft das Filtrat zum Sirup, aus dem nach Impfung das Lacton $C_7H_{12}O_7$ (Syst. No. 2569) krystallisiert (Kiliani, *B.* **18**, 3070; **19**, 223; K., Düll, *B.* **23**, 451). — d-Fructoheptonsäure geht beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung in das Lacton über. Durch 24-stündiges Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 40° entsteht 2-Methylsäure-hexantetrol-(2.3.4.5)-disäure $C_7H_{10}O_{10}$ (S. 591) und Oxalsäure (Düll, *B.* **24**, 348). Das Lacton liefert mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure eine Heptose (E. Fischer, *B.* **23**, 937). Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht zunächst α-Methyl-caprolacton $C_7H_{12}O_2$, bei weiterer Einw. Methylbutylessigsäure (Bd. II, S. 342) (K., *B.* **18**. 3070; **19**, 224). — $NH_4C_7H_{13}O_8$. Prismen (D.). — $Ca(C_7H_{13}O_8)_2$ (bei 95°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (K., *B.* **19**, 224).

Nitril, d-Fructose-cyanhydrin $C_7H_{13}O_6N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Stehen von 10—20 g d-Fructose-Lösung (1 Tl. Wasser, 3 Tle. d-Fructose) mit 1 Mol.-Gew. Blausäure (in 50%iger Lösung) und 1 Tropfen verdünntem Ammoniak (Kiliani, *B.* **18**, 3068; **19**, 221; K., Düll, *B.* **23**, 449); man schüttelt die völlig erstarrte Masse mit 92%igem Alkohol und saugt sofort ab. — Monokline (Haushofer, *B.* **19**, 222) Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 110—115° unter Gelbfärbung (K., *B.* **19**, 222). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther (K., *B.* **18**, 3069). Dreht in wäßr. Lösung ganz schwach rechts (K., *B.* **19**, 222). — Zersetzt sich beim Stehen oder Kochen mit Wasser (K., *B.* **18**, 3069). Wird von rauchender, kalter Salzsäure in NH_4Cl und d-Fructoheptonsäure (s. o.) zerlegt (K., *B.* **18**, 3070). Metallhydroxyde spalten schon bei gewöhnlicher Temperatur HCN ab (K., *B.* **19**, 222).

2. Octanhexol-(2.3.4.5.6.7)-säure-(1), α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxy-heptan-α-carbonsäure, Rhamnoheptonsäure $C_8H_{16}O_8$ = $CH_3\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$

(zur Konfiguration vgl. bei α-Rhamnohexose, Bd. I, S. 932, Anm. 1). — *B.* Das Amid entsteht bei 2-tägigem Stehen einer Lösung von 30 g α-Rhamnohexose in 120 g Wasser mit 6 g Cyanwasserstoff; man verseift durch Eindampfen mit Barythydrat (E. Fischer, Piloty, *B.*

23, 3106). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung fast vollständig in das Lacton (Syst. No. 2569) über. Durch Reduktion des Lactons mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung entsteht Rhamnoheptose (Bd. I, S. 936).

3. Octadecanhexol-(9.10.12.13.15.16)-säure-(1), ϑ.ι.λ.μ.ξ.ο-Hexaoxy-heptadecan-α-carbonsäure, ϑ.ι.λ.μ.ξ.ο-Hexaoxy-stearinsäure $C_{18}H_{36}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* und *Darst.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen neben Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6$ und geringen Mengen einer Dioxystearinsäure durch Eintropfen der Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in $1^1/_2$ Liter Wasser in eine Lösung von 30 g des aus Leinöl erhaltenen Fettsäuregemisches in 1 Liter Wasser und 36 ccm Kalilauge (D: 1,27). Man fällt die filtrierte Lösung durch verdünnte Schwefelsäure; der Niederschlag enthält die hochschmelzende Form, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* **8**, 159; **9**, 181). Man neutralisiert das Filtrat mit Kalilauge, dampft je 4 Liter auf 300 ccm ein, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert, trocknet den Niederschlag und extrahiert ihn mit Äther; der in Äther unlösliche Anteil gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser die niedrigschmelzende Form (H., F.). Beide Formen entstehen auch bei der Oxydation von Linolensäure (Bd. II, S. 499, 500) durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (HAZURA, *M.* **8**, 267; ROLLETT, *H.* **62**, 430).

a) ***Hochschmelzende Form, Linusinsäure.*** Nadeln (aus Wasser). F: 203° (H., F., *M.* **8**, 160). In heißem Wasser leichter, in Alkohol schwerer löslich als Sativinsäure (H., F.).

Hexaacetylderivat $C_{30}H_{48}O_{14} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Linusinsäure mit Essigsäureanhydrid (H., F., *M.* **8**, 161). — Dickflüssig.

b) ***Niedrigschmelzende Form, Isolinusinsäure.*** Prismatische Nädelchen (aus Wasser). F: 173—175° (HAZURA, *M.* **9**, 182), 171—173° (ROLLETT, *H.* **62**, 430). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (H.). — Liefert ein Hexaacetylderivat (H.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

1. Hexantetrol-(2.3.4.5)-disäuren, α.β.γ.δ-Tetraoxy-butan-α.δ-dicarbonsäuren, Tetraoxyadipinsäuren $C_6H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Alloschleimsäure*** $C_6H_{10}O_8 = HO_2C \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen von 100 g Schleimsäure mit 200 g Pyridin und 1 Liter Wasser auf 140° (E. FISCHER, *B.* **24**, 2137). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 166° bis 171° (E. F.). Löst sich in 10—12 Tln. siedenden Wassers (Unterschied von Schleimsäure); sehr schwer löslich in Alkohol (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 495,3 Cal. (FOGH, *C. r.* **114**, 923). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder beim Abdampfen der wäßr. Lösung eine in Alkohol leicht lösliche Lactonsäure (E. F.). Geht beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140° zum Teil in Schleimsäure über (E. F.). Beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure + rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ (Syst. No. 2595) (E. F.). — Das Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalz sind leichter löslich als die entsprechenden Salze der Schleimsäure. — $CaC_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. Gibt bei 130° $^1/_2$ Mol. Wasser ab. — Das Barium- und Cadmiumsalz sind krystallinisch, sehr wenig löslich in Wasser.

b) ***Taloschleimsäuren*** $C_6H_{10}O_8 =$

I. $HO_2C \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot CO_2H$ und II. $HO_2C \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CO_2H$.

α) ***d-Taloschleimsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, S. 576). — *B.* Man dampft 1 Tl. rohe Talonsäure (S. 546) mit 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,15) möglichst rasch zum Sirup ein (E. FISCHER, *B.* **24**, 3626). — Mikroskopische, viereckige Blättchen (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung gegen 158°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol, recht schwer in warmem Aceton, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: ca. + 29,4° (in wäßr. Lösung, p = 3,84). — Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140° entsteht Schleimsäure. Beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure + konz. Bromwasserstoffsäure auf 150° entsteht Dehydroschleimsäure. — Saures Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CaC_6H_8O_8$ (bei 105°). Schwer löslich in heißem Wasser. Die salzsaure Lösung dreht stark rechts, verliert aber beim Stehen, rascher beim Kochen, infolge von Lactonbildung das Drehungsvermögen zum größten Teil. — Das Barium-, Blei-, Cadmium- und Silbersalz sind weiße Niederschläge.

β) ***l-Taloschleimsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, S. 576). — *B.* Bei 28-stündigem Erhitzen von 25 g β-Rhamnohexonsäure (S. 551) mit 50 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° (E. FISCHER, MORELL, *B.* **27**, 391). — Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit wie bei der d-Säure. $[\alpha]_D^{20}$: ca. —33,9° (in wäßr. Lösung, p = 1,84). — Geht beim Kochen mit Aceton zum Teil in eine sirupförmige, in Aceton leicht lösliche Lactonsäure über, die sich beim Abdampfen mit Wasser teilweise in die zweibasische Säure zurückverwandelt. Durch Erhitzen mit wäßr. Pyridin auf 140° entsteht Schleimsäure. — $CaC_6H_8O_8$ (bei 105°). Die salzsaure Lösung dreht stark links, verliert aber beim Stehen, rascher beim Kochen, das Drehungsvermögen zum größten Teil.

c) ***Zuckersäuren*** $C_6H_{10}O_8$ =

$$\text{I. } HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \text{II. } HO_2C\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***d-Zuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). — Wurde schon von SCHEELE (Sämtliche Physische und Chemische Werke, Ausgabe von HERMBSTÄDT [Berlin 1793], Bd. II, S. 373) durch Oxydation von Milchzucker, Stärke, Gummi und anderen Stoffen erhalten, aber für Äpfelsäure angesehen. GUÉRIN-VARRY (*A.* **8**, 24) nannte die Säure Hydroxalsäure (acide oxalhydrique), ERDMANN (*A.* **21**, 10) Metaweinsäure. Der Name „Zuckersäure" stammt von DOEBEREINER (vgl. ERDMANN, *A.* **21**, 1).

B. Durch Oxydation von d-Glykose mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* **113**, 9; KILIANI, *A.* **205**, 172) oder mit Bromwasser (HERZFELD, *A.* **220**, 358). Aus d-Glykonsäure mit Salpetersäure (HÖNIG, *J.* **1879**, 667), sowie durch Oxydation im Organismus des Kaninchens bei subkutaner Einspritzung (P. MAYER, *B.* **34**, 492). Aus Glykuronsäure mit Bromwasser (THIERFELDER, *B.* **19**, 3148; *H.* **11**, 401). Aus d-Gulonsäure mit Salpetersäure (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 527). Aus Maltose mit Bromwasser (HERZFELD, *A.* **220**, 356). Durch Oxydation von Saccharose mit Salpetersäure (TROMMSDORFF, *A.* **8**, 36; GUÉRIN-VARRY, *A.* **8**, 24; ERDMANN, *A.* **21**, 3; HESS, *A.* **26**, 1; **30**, 302; THAULOW, *A.* **27**, 113; HEINTZ, *A.* **51**, 183; *Ann. d. Physik* **61**, 315; **105**, 211; SCHRÖTTER, *M.* **9**, 443). Neben Schleimsäure aus Milchzucker mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* **113**, 1; HORNEMANN, *J. pr.* [1] **89**, 290). Aus Raffinose mit Salpetersäure (GANS, TOLLENS, *A.* **249**, 223). Aus Dextrin mit Bromwasser (HERZFELD, *A.* **220**, 353). Aus Stärke mit Salpetersäure (G.-V.; SOHST, TOLLENS, *A.* **245**, 3). Neben Schleimsäure aus Gummi mit Salpetersäure (G.-V.; E.; Ho.). Durch Oxydation von Everniin mit Salpetersäure (K. MÜLLER, *H.* **45**, 281). Bei der Oxydation von Cellulose mit Bromwasser in Gegenwart von Calciumcarbonat (v. FABER, TOLLENS, *B.* **32**, 2594). — *Darst.* Eine Suspension von 100 g Stärke in 100 ccm Wasser wird mit 500 ccm Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine starke Entwicklung von NO_2 beginnt, dann bei 60—70° zum Sirup eingedampft; man verdünnt den Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser, versetzt in der Wärme mit Kaliumcarbonat (230—250 g) bis zur bleibenden, deutlich alkalischen Reaktion, fügt ca. 100 g konz. Essigsäure hinzu, saugt das gefällte saure Kaliumsalz nach 24 Stunden ab (Ausbeute 18—20 g), neutralisiert es genau mit Ammoniak, fällt mit Silbernitrat und zerlegt das Silbersalz genau durch Salzsäure (SOHST, TOLLENS, *A.* **245**, 3; HENNEBERG, To., *A.* **292**, 40). Man dampft 50 g wasserfreie Glykose mit 350 g Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad unter Rühren zum Sirup ein, löst in wenig Wasser, verdampft abermals, löst in ca. 150 g Wasser, neutralisiert mit einer konz. Kaliumcarbonatlösung, gibt 25 ccm 50%ige Essigsäure zu und dampft auf ca. 80 ccm ein; beim Stehen in der Kälte und Reiben krystallisiert das saure Kaliumsalz; Ausbeute ca. 15 g (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 84). Man erhitzt 3 Tle. Saccharose mit $10^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,27), bis Gasentwicklung beginnt, hält nach Mäßigung der Reaktion bei ca. 60° bis zur Braunfärbung der Masse, mischt dann mit wenig Wasser, preßt

von der abgeschiedenen Oxalsäure ab, übersättigt schwach mit Kaliumcarbonat und säuert mit Essigsäure an (HEINTZ, *J.* **1858**, 251; *Ann. d. Physik* **105**, 212); Ausbeute an saurem Kaliumsalz 15—18% (SCHRÖTTER, *M.* **9**, 445).

Sirup. Erstarrt im Vakuum über Schwefelsäure zu einer spröden Masse, die an der Luft sofort Wasser anzieht und klebrig wird (HEINTZ, *A.* **51**, 185). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (HEINTZ, *A.* **51**, 185). $[\alpha]_D$: $+9,7^0$ (0,4625 g Säure in 25 ccm wäßr. Lösung) (HERZFELD, *A.* **220**, 355, 359), $+8,34^0$ (2,3169 g Säure in 50 ccm wäßr. Lösung) (SOHST, TOLLENS, *A.* **245**, 11); $[\alpha]_D^{25,2}$: $+9,04^0$ (in Wasser; $c = 12,1675$) (J. MEYER, *Z. El. Ch.* **13**, 501); die Drehung nimmt infolge Bildung von Lactonsäure zu. Die alkalische Lösung der d-Zuckersäure zeigt erst auf Zusatz von Uranylnitrat meßbare Drehung (HOLLEMAN, *R.* **17**, 327; GROSSMANN, *C.* **1905** II, 1624). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25⁰: $1,0 \times 10^{-5}$ (J. MEYER, *Z. El. Ch.* **13**, 504; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 342). — Geht beim Stehen oder Abdampfen der wäßr. Lösung zum Teil in die Lactonsäure $C_6H_8O_7$ (Syst. No. 2626) über, die ihrerseits in wäßr. Lösung wieder bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand in d-Zuckersäure übergeht (So., To., *A.* **245**, 11); Kinetik der Lactonbildung: HJELT, *B.* **19**, 1861; J. MEYER, *Z. El. Ch.* **13**, 502. Die Lactonsäure verliert bei längerem Erhitzen auf 100⁰ Wasser, schmilzt und geht in eine braune, gummiartige, sauer reagierende, FEHLINGsche Lösung reduzierende Substanz über; bei höherem Erhitzen entweicht Wasser unter Bildung eines Brenzschleimsäure und etwas Isobrenzschleimsäure enthaltenden Sublimats (So., To., *A.* **245**, 8). Neutrales zuckersaures Ammonium zerfällt bei 160⁰ glatt in Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak und Pyrrol; analog zerfällt das Äthylaminsalz beim Erhitzen in H_2O, CO_2, Äthylamin und N-Äthyl-pyrrol (BELL, LAPPER, *B.* **10**, 1962). Zuckersäure reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (KILIANI, *B.* **14**, 2529). Ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert (HEINTZ, *A.* **51**, 185). Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen: FERRABOSCHI, *Soc.* **95**, 1252. Zuckersäure wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, d-Weinsäure und Traubensäure oxydiert (HORNEMANN, *J.* **1863**, 381; *J. pr.* [1] **89**, 305). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung d-Weinsäure und Oxalsäure (E. FISCHER, CROSSLEY, *B.* **27**, 394). Beim Destillieren mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure (GUÉRIN-VARRY, *A.* **8**, 29). Beim Behandeln der Lactonsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung entstehen Glykuronsäure und d-Gulonsäure (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 521). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140—150⁰ wird wenig Adipinsäure gebildet (DE LA MOTTE, *B.* **12**, 1572). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150⁰ entstehen Dehydroschleimsäure $\begin{matrix}CH:C(CO_2H)\\ \vdots \\ CH:C(CO_2H)\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2595), Brenzschleimsäure $\begin{matrix}CH:C(CO_2H)\\ \vdots \\ CH:CH\text{———}\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2574) und etwas Diphenylenoxyd (So., To., *A.* **245**, 19); Dehydroschleimsäure entsteht auch bei längerem Kochen mit Salzsäure (SCHRÖTTER, *M.* **9**, 443) oder konz. Bromwasserstoffsäure (HILL, *Am.* **25**, 441). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erfolgt Zersetzung unter Schwefeldioxyd-Entwicklung und Schwärzung (HEINTZ, *A.* **51**, 185); aus der schwarzen Masse läßt sich Dehydroschleimsäure isolieren (YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3448). Erhitzen mit Monokaliumsulfat ergibt ein Gemisch von Brenzschleimsäure und Isobrenzschleimsäure (CHAVANNE, *A. ch.* [8] **3**, 564). Durch Erwärmen des sauren Kaliumsalzes mit 6 Mol. Phosphorpentachlorid und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man Dichlormuconsäure $C_6H_4O_4Cl_2$ (Bd. II, S. 804) (BELL, *B.* **12**, 1272; DE LA MOTTE, *B.* **12**, 1571). Zuckersäure wird nach HEINTZ (*A.* **51**, 185) durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, während nach HOLLEMAN (*R.* **17**, 327) bei 24-stündigem Kochen mit 2-n-Kalilauge Schwarzfärbung eintritt. Beim Schmelzen mit Ätzkali werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet (HEINTZ, *A.* **51**, 185). Beim Erwärmen des sauren Kaliumsalzes der Zuckersäure mit Formaldehyd und Salzsäure entsteht Methylenzuckerlactonsäure $C_7H_8O_7$ (Syst. No. 2984) (HENNEBERG, TOLLENS, *A.* **292**, 40). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Zuckersäure (BALTZER, *A.* **149**, 241), von Essigsäureanhydrid + Chlorzink auf Zuckersäure oder von Essigsäureanhydrid + konz. Schwefelsäure auf das saure Kaliumsalz (MAQUENNE, *Bl.* [2] **48**, 720) erhält man die Diacetylverbindung des Dilactons $\begin{matrix} & CO\cdot O\cdot CH\text{——}CH(OH) \\ & \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \\ HO\cdot CH\text{——}CH\cdot O\cdot CO & \end{matrix}$ (Syst. No. 2842). — Verhalten der d-Zuckersäure im Organismus: P. MAYER, *C.* **1903** I, 475. Bei der Gärung von zuckersaurem Ammonium durch Spaltpilze entsteht Pyrrol (v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3063). Verhalten des sauren Kaliumsalzes gegen Gärungserreger: DESSAIGNES, *J.* **1854**, 405. — Zuckersäure gibt beim Erwärmen mit Isatin und Schwefelsäure auf 140—150⁰ eine grüne Lösung (YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3461).

Salze der d-Zuckersäure. $NH_4C_6H_9O_8$ (GUÉRIN-VARRY, *A.* **8**, 32; THAULOW, *A.* **27**, 123; HEINTZ, *A.* **51**, 187; *Ann. d. Physik* **61**, 323; LIEBIG, *A.* **113**, 5 Anm.; HERZFELD, *A.* **220**, 356; SOHST, TOLLENS, *A.* **245**, 14). Nädelchen (SOHST, TOLLENS) oder monokline (LÜDECKE, *A.* **220**, 357) Prismen (HERZF.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15⁰ 1,22 Tle. und bei 100⁰ 24,35 Tle. Salz (G.-V.). Unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol

(G.-V.). $[\alpha]_D$: + 5,84° (1,0146 g Salz in 50 ccm wäßr. Lösung) (So., To.). — Neutrales Ammoniumsalz. Sehr leicht löslich, nicht krystallisierbar (G.-V.; HEINTZ, *A.* **51**, 187). — $KC_6H_9O_8$ (HESS, *A.* **26**, 5; TH.; HEINTZ, *A.* **51**, 187; LIEBIG; So., To.). Rhombisch-bisphenoidische (SCHABUS, *J.* **1854**, 404; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 467) Nadeln mit charakteristisch trapezförmigen Flächen (vgl. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [Braunschweig 1904], S. 354). In trocknem Zustand haltbar (So., To.). Löslich in 88—90 Tln. Wasser von 6° bis 8°, leichter in heißem Wasser (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **61**, 320). Eine 5%ige wäßr. Lösung dreht im 2 dm-Rohr ca. 0,7° nach rechts (E. FISCHER, *B.* **23**, 2623). — $K_2C_6H_8O_8$. Krystallinische Krusten. Sehr leicht löslich, krystallisiert schwer (HEINTZ, *A.* **51**, 187; HESS). — $Ag_2C_6H_8O_8$. Nadeln (So., To.). — Cuprisalz. Amorph, grün, schwer löslich in Wasser (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **61**, 346). — $MgC_6H_8O_8 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **61**, 325), Prismen (So., To.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (HEINTZ). — Saures Calciumsalz. Viereckige Prismen (G.-V.). — $CaC_6H_8O_8 + H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser) (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **61**, 328; HERZF.). Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich schwer in kochendem Wasser (HEINTZ). — $SrC_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (LIE.; vgl. G.-V.). — Saures Bariumsalz. Krystallinisch (HERZF.; vgl. G.-V.). — $BaC_6H_8O_8$. Prismen (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **61**, 326). Sphärolithische Kryställchen (So., To.). Schwer löslich in Wasser (HEINTZ). — $BaC_6H_8O_8 + 3$ (?) H_2O. Niederschlag (So., To.). Schmilzt beim Kochen mit Wasser und geht dann in das wasserfreie krystallinische Salz über. — $ZnC_6H_8O_8 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°) (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **61**, 330; HESS; TH.; G.-V.). Kryställchen (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HEINTZ). — $CdC_6H_8O_8$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, etwas löslicher in heißem Wasser (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **61**, 333). — $PbC_6H_8O_8$ (bei 80°). *B.* Beim Fällen einer Lösung des sauren Ammoniumsalzes in starker Essigsäure mit einer essigsauren Bleizuckerlösung (HEINTZ, *J.* **1860**, 260; *Ann. d. Physik* **111**, 185). — $Pb_3C_6H_4O_8$. *B.* Beim Kochen des neutralen Salzes oder eines neutralen Alkalisalzes mit Bleiessig (HEINTZ, *J.* **1860**, 260; *Ann. d. Physik* **111**, 187, 291). Unlöslich in Wasser. — Über Bleisalze verschiedener Zusammensetzung vgl.: G.-V.; HESS; TH.; HEINTZ, *A.* **51**, 188; LIE.). — $PbC_6H_8O_8 + PbCl_2$. Rhombisch geformte Tafeln. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser (HEINTZ, *J.* **1859**, 291; *Ann. d. Physik* **106**, 102). — $O_2Bi_2C_6H_8O_8$. Amorph, unlöslich in kaltem und heißem Wasser (HEINTZ, *A.* **51**, 190).

Diäthylester der d-Zuckersäure $C_{10}H_{18}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Eine Verbindung des Esters mit Calciumchlorid entsteht beim Einleiten von HCl in eine absolut-alkoholische Suspension von zuckersaurem Calcium; man löst in wenig Wasser, gibt etwas Alkohol hinzu, fällt mit konz. wäßr. Natriumsulfatlösung, trocknet im Vakuum und extrahiert mit wasserfreiem Äther (HEINTZ, *J.* **1858**, 252; *Ann. d. Physik* **105**, 231). — Bitter schmeckende Krystallmasse. Schmilzt beim Erwärmen, zersetzt sich beim Erhitzen unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther. — $2C_{10}H_{18}O_8 + CaCl_2$. Rhombische (GIRARD, *Ann. d. Physik* **105**, 233) Säulen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). Wird von kaltem Wasser langsam, von heißem rasch in $CaCl_2$, Alkohol und Zuckersäure zerlegt (H.).

Tetraacetyl-d-zuckersäure-diäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäurediäthylesters und Acetylchlorid bei mehrtägigem Stehen in der Kälte (BALTZER, *A.* **149**, 241). — Bitter schmeckende Tafeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus Äther). F: 61°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Äther.

Monoformal-d-zuckersäure $C_7H_{10}O_8 = \underset{O\cdot CH_2\cdot O}{HO_2C\cdot CH\text{——}CH}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2892.

Diformal-d-zuckersäure $C_8H_{10}O_8 = \underset{O\cdot CH_2\cdot O\quad O\cdot CH_2\cdot O}{HO_2C\cdot CH\text{——}CH\cdot CH\text{——}CH\cdot CO_2H}$ s. Syst. No. 3016.

Triformal-d-zuckersäure $C_9H_{10}O_8 = \underset{O\cdot CH_2\cdot O\quad O\cdot CH_2\cdot O\quad O\cdot CH_2\cdot O}{CO\text{——}CH\cdot CH\text{——}CH\cdot CH\text{——}CO}$ s. Syst. No. 3031.

Diamid der d-Zuckersäure, Saccharamid $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man leitet trocknes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zuckersäurediäthylester (HEINTZ, *J.* **1859**, 290; *Ann. d. Physik* **106**, 94). — Flache Prismen (aus lauwarmem Wasser) oder Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich bei 125° gelb

und nimmt dabei stark saure Reaktion an. Löslich in Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird durch kochendes Wasser in zuckersaures Ammonium verwandelt.

β) ***l-Zuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, S. 577). — *B.* Durch Oxydation von l-Glykonsäure mit Salpetersäure (D: 1,15) (E. FISCHER, *B.* **23**, 2621). Bei 1-tägigem Erhitzen von 20 g l-Gulonsäurelacton mit 30 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° (E. FISCHER, STAHEL, *B.* **24**, 534). — $KC_6H_9O_8$ (bei 100°). Kleine Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser) (E. F.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 68 Tln. Wasser (E. F., ST.). Eine 5%ige wäßr. Lösung dreht im 2 dm-Rohr ca. 0,7° nach links (E. F.). — $Ag_2C_6H_8O_8$ (über H_2SO_4). Flockiger Niederschlag (E. F.). — $CaC_6H_8O_8 + 4H_2O$. Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (E. F., ST.). — Das Bisphenylhydrazid der l-Zuckersäure bildet farblose Blättchen. F: 213—214° (Zers.) (E. FISCHER, *B.* **23**, 2622).

γ) ***dl-Zuckersäure*** (Formel I + II, S. 577). — *B.* Durch Oxydation von dl-Glykonsäure mit Salpetersäure (D: 1,15) oder beim Vermischen der wäßr. Lösungen von d- und l-zuckersaurem Kalium (E. FISCHER, *B.* **23**, 2622). — $KC_6H_9O_8$. Äußerst feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Das Bis-phenylhydrazid der dl-Zuckersäure bildet Blättchen; F: 209—210° (Zers.) (E. F., *B.* **23**, 2623).

d) ***Mannozuckersäuren*** $C_6H_{10}O_8$ =

```
          H    H    OH   OH                       OH   OH   H    H
I. HO2C·C————C————C————C·CO2H   und   II. HO2C·C————C————C————C·CO2H.
          OH   OH   H    H                        H    H    OH   OH
```

α) ***d-Mannozuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). — *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. d-Mannit mit 6 Tln. Salpetersäure (D: 1,15) (EASTERFIELD, *Soc.* **59**, 309). Aus 1 Tl. d-Mannonsäurelacton (Syst. No. 2568) und $1^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,2) bei 50° (E. FISCHER, *B.* **24**, 539). Durch Oxydation von Salepschleim mit Hydroperoxyd, neben anderen Produkten (HILGER, *B.* **36**, 3201). — *Darst.* Man digeriert 1 Tl. Steinnußspäne 24 Stunden lang mit $2^1/_2$ Tln. 3%iger Salzsäure, erhitzt je 1 kg der gewaschenen Späne mit 2 kg 3%iger Salzsäure 10 Stunden auf 100°, koliert, laugt den Rückstand aus, dampft die mit Bleicarbonat neutralisierten Filtrate auf 1 Liter ein, filtriert, verdampft das Filtrat zum Sirup, fügt so viel konz. Salpetersäure und Wasser hinzu, daß auf 1 Tl. der erhaltenen Mannose $2^1/_2$ Tle. Salpetersäure (D: 1,2) kommen, erwärmt 2 Tage auf 50° und dampft die Lösung im Vakuum bei 50° bis zur beginnenden Bräunung ein; dann fügt man wenig Wasser hinzu, filtriert rasch und läßt das Filtrat einige Zeit bei 0° stehen, wobei das Dilacton $C_6H_6O_6$ (Syst No. 2842) auskrystallisiert (E. F., *B.* **24**, 541).

Die freie Säure ist nicht isoliert; beim Eindampfen der wäßr. Lösung krystallisiert das Dilacton (E. F., *B.* **24**, 540). Reduziert FEHLINGsche Lösung (E. F., *B.* **24**, 542). Die wäßr. Lösung von d-mannozuckersaurem Natrium (0,85 g Säure-Ion in 100 ccm Lösung) zeigt $[\alpha]_D$: +1° (VAN EKENSTEIN, JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* **21**, 384). Das Dilacton liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam erst in schwach schwefelsaurer, dann in schwach alkalischer Lösung d-Mannonsäure (E. F., *B.* **24**, 1845). Beim Erhitzen mit einem Gemisch von konz. Salzsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° entsteht Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ (Syst. No. 2595) (E. F., *B.* **24**, 2140).

Die Salze entstehen durch Kochen des Dilactons mit Alkalien oder Carbonaten unter Gelbfärbung (E. F., *B.* **24**, 542). — $Ag_2C_6H_8O_8 + H_2O$ (EASTERFIELD, *Soc.* **59**, 308). — $CaC_6H_8O_8$ (über H_2SO_4). Krystallpulver (E. F., *B.* **24**, 542; EA.). — $SrC_6H_8O_8$. Krystallpulver (E. F., *B.* **24**, 542). — $BaC_6H_8O_8$. Tafeln. Leichter löslich als das Calciumsalz (E. F., *B.* **24**, 542). — $CdC_6H_8O_8$. Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser (E. F., *B.* **24**, 542).

Diamid der d-Mannozuckersäure $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von d-Mannozuckersäure-dilacton $C_6H_6O_6$ in überschüssiges, kaltes Ammoniak (E. FISCHER, *B.* **24**, 543). — Rhomboederähnliche Krystalle. Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 180° dunkel und schmilzt gegen 189° unter Zersetzung.

β) ***l-Mannozuckersäure (Metazuckersäure)*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.). — *B.* Bei 24-stündigem Erwärmen von 1 Tl. l-Mannonsäure-lacton $C_6H_{10}O_6$ (Syst. No. 2568) mit $1^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° (KILIANI, *B.* **20**, 341); man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, fällt die vorhandene Oxalsäure durch Kalk genau aus und verdampft zur Krystallisation, wobei das Dilacton $C_6H_6O_6$ (Syst. No. 2842) sich ausscheidet. — Das Dilacton reduziert alkalische Kupferlösung leicht (K., *B.* **20**, 343). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure, dann mit Natriumamalgam entsteht Adipinsäure (K., *B.* **20**, 343), mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure

erhält man l-Mannit (K., *B.* **20**, 2714). — $CaC_6H_8O_8 + H_2O$. Kügelchen. Schwer löslich in Wasser (K., *B.* **20**, 343).

Diamid der l-Mannozuckersäure $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Auflösen von l-Mannozuckersäure-dilacton (Syst. No. 2842) in wäßr. Ammoniak (KILIANI, *B.* **20**, 2711). — Monokline (HAUSHOFER, *B.* **20**, 2712) Tafeln. Färbt sich bei 170° gelb, schmilzt unter völliger Zersetzung bei 189—190° (K.).

γ) ***dl-Mannozuckersäure*** (Formel I + II, S. 580). — *B.* Das Dilacton $C_6H_6O_6$ (Syst. No. 2842) entsteht durch Oxydation von dl-Mannonsäure-lacton (Syst. No. 2568) mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 50° (E. FISCHER, *B.* **24**, 544), ferner aus gleichen Teilen d- und l-Mannozuckersäure-dilacton in wäßr. Lösung (E. F.). — Die Salze sind denen der d-Säure völlig ähnlich.

Diamid der dl-Mannozuckersäure $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Lösen von dl-Mannozuckersäure-dilacton (vgl. o.) in kaltem wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, *B.* **24**, 545). — Tafeln. Färbt sich gegen 170° gelb und schmilzt bei 183—185° unter Zersetzung.

e) ***Idozuckersäuren*** $C_6H_{10}O_8$ =

```
          OH  H   OH  H                         H   OH  H   OH
I. HO2C·C———C———C———C·CO2H   und   II. HO2C·C———C———C———C·CO2H.
          H   OH  H   OH                        OH  H   OH  H
```

α) ***d-Idozuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I, s. o.). — *B.* Durch 24-stündiges Erwärmen von d-Idonsäure (S. 548) mit $1^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1983). — Sirup. Stark rechtsdrehend. — $CuC_6H_8O_8 + 2H_2O$.

β) ***l-Idozuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, s. o.). — *B.* Bei 24-stündigem Erwärmen von 1 Tl. l-Idonsäure mit $1^1/_2$ Tl. Salpetersäure (D: 1,2) auf 50° (E. FISCHER, FAY, *B.* **28**, 1980). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser. Stark linksdrehend. — $CuC_6H_8O_8 + 2H_2O$. Schwach blaue, mikroskopische Säulen und Würfel. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Calciumsalz. Feine Blättchen (aus verdünnter wäßr. Lösung).

f) ***Schleimsäure*** (Mucinsäure, acidum mucicum) $C_6H_{10}O_8$ =

```
       H   OH  OH  H
HO2C·C———C———C———C·CO2H.
       OH  H   H   OH
```

— Zuerst im Jahre 1780 von SCHEELE (Sämtliche Physische und Chemische Werke, Ausgabe von HERMBSTÄDT [Berlin 1793], Bd. II, S. 261) aus Milchzucker dargestellt und Milchzuckersäure genannt. Der Name Schleimsäure (acide muqueux) stammt von FOURCROY (Philosophie Chimique, 3. Aufl. [Paris 1806], S. 233).

B. Durch Einw. von verdünnter Salpetersäure in der Wärme auf Dulcit (LAURENT, *C. r.* **30**, 43; EICHLER, *J.* **1856**, 665; GILMER, *A.* **123**, 373), d- und l-Galaktose (PASTEUR, *C. r.* **42**, 349; *J.* **1856**, 645; KILIANI, *B.* **15**, 37; TOLLENS, KENT, *A.* **227**, 227; TOLLENS, RISCHBIET, *A.* **232**, 87; E. FISCHER, HERTZ, *B.* **25**, 1260), Galaktonsäure (BARTH, HLASIWETZ, *A.* **122**, 107), α-Rhamnohexonsäurelacton (E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 387), Quercit (KILIANI, SCHEIBLER, *B.* **22**, 518), Milchzucker (SCHEELE; LAUGIER, *A. ch.* [1] **72**, 81; GUERIN DE MAMERS, *A.* **4**, 255; HAGEN, *A.* **64**, 348; PASTEUR, *C. r.* **42**, 349; *J.* **1856**, 645; LIEBIG, *A.* **113**, 1; SCHWANERT, *A.* **116**, 265; KLINKHARDT, *J. pr.* [2] **25**, 44; FUDAKOWSKI, *B.* **11** 1072; TOLLENS, KENT, *A.* **227**, 223), Raffinose (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **46**, 71; *J.* **1855**, 673; TOLLENS, RISCHBIET. *A.* **232**, 186), Gummi, Pflanzenschleim, Pektinstoffe (überhaupt vegetabilische Produkte, die bei der Hydrolyse Galaktose liefern) (FOURCROY; GUERIN DE MAMERS, *A.* **4**, 247; REGNAULT, *J. pr.* [1] **14**, 271; FRÉMY, *A.* **35**, 329; CHODNEW, *A.* **51**, 391; LIEBIG, *A.* **113**, 1; DUBRUNFAUT, *J.* **1856**, 644 Anm.; MÜNTZ, *A. ch.* [6] **10**, 570; FRANK. *J. pr.* [1] **95**, 479; *J.* **1865**, 598; KILIANI, *B.* **15**, 34; SCHULZE, STEIGER, MAXWELL, *C.* **1891** II, 674; MAUMENÉ, *Bl.* [3] **9**, 138; BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* **1898** II, 537; HILGER, DREYFUS, *B.* **33**, 1178). Aus Alloschleimsäure (E. FISCHER, *B.* **24**, 2137), d-Taloschleimsäure (E. FISCHER, *B.* **24**, 3628) und l-Taloschleimsäure (E. FISCHER, MORRELL, *B.* **27**, 393) durch 3-stündiges Erhitzen mit wäßr. Pyridin auf 140°.

Darst. Man dampft 100 g Milchzucker mit 1200 g Salpetersäure (D: 1,15), zuletzt unter Rühren, auf dem Wasserbad zu ca. 200 ccm ein, verdünnt nach dem Erkalten mit 200 ccm Wasser, filtriert nach einigen Tagen und wäscht mit 500 ccm Wasser. Zur Reinigung löst man in der berechneten Menge n-Natronlauge (ca. 335 ccm), entfärbt, falls die Lösung gelbe

Farbe zeigt, durch Erwärmen mit Tierkohle, fällt bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge 5n-Salzsäure (ca. 67 ccm), saugt nach 1-stündigem Stehen bei 0° ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 100°. Reinausbeute 32 g (TOLLENS, KENT, *A.* **227**, 222; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 85).

Aus mikroskopischen, vier- und sechsseitigen Prismen bestehendes Krystallpulver (WACKENRODER, *J. pr.* [1] **23**, 208). Schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 206°, bei mäßig schnellem Erhitzen gegen 213° unter Gasentwicklung (To., K., *A.* **227**, 230); schmilzt unter heftiger Gasentwicklung bei 225°, bräunt sich kurz vor dem Schmelzen (SKRAUP, *M.* **14**, 480). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure); 1 Tl. Säure löst sich bei 14° in 300 Tln. (To., K.), bei 100° in ca. 60 Tln. Wasser (SCHEELE). Unlöslich in Alkohol (MALAGUTI, *A.* **15**, 179). In wäßr. Borsäurelösung leichter löslich als in Wasser (KLEIN, *Bl.* [2] **21**, 20). Schleimsäure ist optisch inaktiv (vgl. dazu RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* **59**, 753). Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 48. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 484,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 418). Die elektrische Leitfähigkeit ist viel kleiner als die der Zuckersäure (OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 342); durch Zusatz von Borsäure zur wäßr. Lösung wird sie erhöht (MAGNANINI, *Ph. Ch.* **11**, 281). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 331.

Beim Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht die Lactonsäure $C_6H_8O_7$ (Syst. No. 2626) (E. FISCHER, *B.* **24**, 2141); Geschwindigkeit der Lactonisierung bei 52°: HJELT, *B.* **29**, 1863. Schleimsäure geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140° zum Teil in Alloschleimsäure über (E. F., *B.* **24**, 2137). Bei langsamem Erhitzen mit Bimssteinpulver zerfällt sie unter Bildung von CO_2, CO und H_2O (OECHSNER DE CONINCK, *C.* **1903** II, 712). Schleimsäure zersetzt sich auch beim Erhitzen in Glycerinlösung leicht unter Entwicklung von CO_2 (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C.* **1905** I, 671; vgl. YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3448). Durch trockne Destillation entstehen (neben CO_2, CO, H_2O, einem mit leuchtender Flamme brennendem Gas und Ameisensäure) Brenzschleimsäure $\begin{matrix}CH:C(CO_2H)\\ \vdots \\ CH:CH\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2574) und geringe, wechselnde Mengen Isobrenzschleimsäure $\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CO\\ \vdots \qquad\quad \vdots\\ CH\cdot O\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2476) (HOUTOU-LABILLARDIÈRE, *A. ch.* [2] **9**, 365; LIMPRICHT, ROHDE, *A.* **165**, 256; OLIVERI, PERATONER, *G.* **19**, 633; ZENONI, *G.* **20**, 517; SIMON, *C. r.* **130**, 255; CHAVANNE, *Bl.* [3] **29**, 337), bei vorsichtiger Destillation im Metallbad (ca. 280°) außerdem etwas Dehydroschleimsäure $\begin{matrix}CH:C(CO_2H)\\ \vdots \\ CH:C(CO_2H)\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2595) (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] **25**, 42). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entstehen Brenzschleimsäure, wahrscheinlich auch Dehydroschleimsäure und andere Körper (To., KE.). Das saure Kaliumsalz zersetzt sich bei 150—180° in CO_2 und brenzschleimsaures Salz (SCHMITT, COBENZL, *B.* **17**, 600). Verhalten des neutralen Kaliumsalzes bei höherer Temperatur: SCH., CO.; YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3459; PHELPS, HALE, *Am.* **25**, 448. — Schleimsaures Ammonium liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol, Pyrrol-α-carbonsäure-amid $\begin{matrix}HC:C(CO\cdot NH_2)\\ \vdots \\ HC:CH\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3246), CO_2 und NH_3 (SCHWANERT, *A.* **116**, 271), beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—200° Pyrrol, CO_2 und NH_3 (GOLDSCHMIDT, *Z.* **1867**, 280; *J.* **1867**, 515). Bei der Destillation des Methylaminsalzes erhält man N-Methyl-pyrrol und N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure-methylamid, bei der Destillation des Äthylaminsalzes N-Äthyl-pyrrol, N-Äthyl-pyrrol-α-carbonsäure-äthylamid und N-Äthyl-pyrrol-α.α'-dicarbonsäure-bis-äthylamid; das Diäthylamin-, Triäthylamin- und Diisoamylaminsalz geben aber beim Erhitzen die freien Amine (Diäthylamin usw.) ab (BELL, *B.* **10**, 1866). Das neutrale Anilinsalz gibt bei 1-stdg. Erhitzen auf 240° N-Phenyl-pyrrol-α-carbonsäure, N-Phenyl-pyrrol-α-carbonsäure-anilid und N-Phenyl-pyrrol-α.α'-dicarbonsäure; bei höherer Temperatur entstehen als Endprodukte N-Phenyl-pyrrol, Anilin, symm. Diphenylharnstoff und CO_2 (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 147; FEIST, *B.* **35**, 1654 Anm.; PICTET, STEINMANN, *C.* **1902** I, 1297; *B.* **35**, 2529). Durch trockne Destillation des p-Toluidinsalzes entstehen N-Tolyl-pyrrol und eine Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ bezw. $C_{18}H_{22}O_2N_2$ (s. bei p-Toluidin, Syst. No. 1683) (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933, 2093). Bei der Destillation von schleimsaurem Kalium mit Diphenylamin entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{26}N_2$; mit Methyldiphenylamin und Dimethyl-anilin tritt unter diesen Verhältnissen keine Reaktion ein (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 2095). — Durch mehrstündiges Erhitzen von Schleimsäure mit höchstkonzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 100—150° entstehen unter Abspaltung von CO_2 Dehydroschleimsäure, Brenzschleimsäure und etwas Diphenylenoxyd (HEINZELMANN, *A.* **193**, 187; SEELIG, *B.* **12**, 1081; KLINKHARDT, *J. pr.* [2] **25**, 43); auch beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure unter gewöhnlichem Druck erhält man Dehydroschleimsäure (HILL, *Am.* **25**, 440).

Mit konz. Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen auf ca. 135° (Badtemp.) unter Schwärzung Dehydroschleimsäure; bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich SO_2, CO_2 und CO (YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3447). Bei der Destillation mit Kaliumdisulfat wird Isobrenzschleimsäure erhalten (SIMON, *C. r.* **130**, 255). — Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Bariumsulfid auf 200—210° entsteht das Bariumsalz der Thiophen-α-carbonsäure (Syst. No. 2574), außerdem wahrscheinlich geringe Mengen einer Thiophendicarbonsäure (PAAL, TAFEL, *B.* **18**, 456). — Schleimsäure reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (KILIANI, *B.* **14**, 2529). Mit Salpetersäure (CARLET, *J.* **1861**, 367; HORNEMANN, *J.* **1863**, 381) oder mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (E. FISCHER, CROSSLEY, *B.* **24**, 397) entstehen Oxalsäure und Traubensäure. Bei der Oxydation mit Hydroperoxyd in Gegenwart von Eisen entsteht neben anderen Produkten eine Dioxyschleimsäure (Syst. No. 322) (FERRABOSCHI, *Soc.* **95**, 1249). Wäßr. Jodsäurelösung bewirkt bei ca. 100° vollständige Verbrennung zu CO_2 und H_2O (MILLON, *C. r.* **19**, 270). Durch Destillation mit Mangandioxyd und verdünnter Schwefelsäure wird Ameisensäure erhalten (GMELIN, *Ann. d. Physik* **16**, 55). — Bei der Reduktion der Lactonsäure mit Natriumamalgam erst in saurer, dann in alkalischer Lösung entsteht dl-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$ (S. 550); Schleimsäure selbst wird von Natriumamalgam nicht verändert (E. F., *B.* **23**, 930; E. F., HERTZ, *B.* **25**, 1249). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° entstehen CO_2, etwas Adipinsäure (CRUM-BROWN, *A.* **125**, 19) und daneben wenig Diphenylenoxyd (HEINZELMANN, *A.* **193**, 186; vgl. KLINKHARDT, *J. pr.* [2] **25**, 45). — Durch Erwärmen von Schleimsäure mit 6 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf 120° und Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser entsteht ein Gemisch von α- und β-Dichlormuconsäure (Bd. II, S. 804, 805) (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* **57**, 931; vgl. auch: LIÈS-BODARD, *A.* **100**, 325; BODE, *A.* **132**, 95; WICHELHAUS, *A.* **135**, 249; LIMPRICHT, *A.* **165**, 257; WILLSTÄTTER, HOLLANDER, *A.* **326**, 82; RADULESCU, *C.* **1908** I, 1832); 24-stündiges Stehen mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 100° führt zur Bildung der Verbindung $ClOC\cdot CH(OH)\cdot CCl(POCl_2)\cdot CCl(POCl_2)\cdot CH(OH)\cdot COCl$ (?) (s. S. 584) (RUHEMANN DUFTON, *Soc.* **59**, 27). — Beim Schmelzen mit Ätzkali wird Oxalsäure gebildet (GAY-LUSSAC, *Ann. d. Physik*, **17**, 171).

Bei der Gärung des schleimsauren Ammoniums durch Spaltpilze entsteht Pyrrol (v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3063). Schleimsaures Calcium, in Berührung mit Fleisch, gärt und erzeugt dabei Kohlendioxyd, Wasserstoff, Essigsäure und wenig Buttersäure (RIGAULT, *J.* **1860**, 263).

Mit sehr verdünnter Ferrichloridlösung gibt Schleimsäure (wie andere Oxysäuren) eine intensiv gelbe Färbung (BERG, *Bl.* [3] **11**, 882). Beim Erwärmen von Schleimsäure mit Isatin und konz. Schwefelsäure auf 130—140° tritt Grünfärbung auf (YODER, TOLLENS, *B.* **34**, 3461).

Salze der Schleimsäure, Mucate. $NH_4C_6H_9O_8 + H_2O$. *B.* Aus dem neutralen Salz beim Eindampfen der wäßr. Lösung (JOHNSON, *A.* **94**, 226). Nadeln. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz. — $(NH_4)_2C_6H_8O_8$. Krystalle (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **63**, 91). — Hydroxylaminsalz $(NH_4O)_2C_6H_8O_8$. Krystalle (SCHRÖTTER, *M.* **9**, 445). — $NaC_6H_9O_8 + 3^1/_2 H_2O$. An der Luft verwitternde Prismen. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz (JOHNSON). — $Na_2C_6H_8O_8 + 4^1/_2H_2O$ (HAGEN, *A.* **64**, 349). An der Luft verwitternde, triklinpinakoidale Krystalle (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **3**, 77; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 467). Verliert bei 100° $4H_2O$ (HA.). Bei raschem Abdampfen krystallisiert das Salz mit $^1/_2H_2O$ (HAGEN). Praktisch unlöslich in Alkohol (KREMANN, *M.* **26**, 785, 797). — $KC_6H_9O_8 + H_2O$. Nädelchen (JOHNSON). Leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz (HAGEN; JOHNSON). — $K_2C_6H_8O_8$. Krystallkörner (HAGEN). Krystallisiert aus heißem oder kaltem Wasser wasserfrei (PHELPS, HALE, *Am.* **25**, 449). Löslich in 8 Tln. heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (SCHEELE). Wird aus der kalten wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (PH., HALE). — $CuC_6H_8O_8 + ^1/_2H_2O$ (bei 100°). Bläulichweißes Pulver (HAGEN). — $Ag_2C_6H_8O_8$ (bei 100°). Weißer Niederschlag (MALAGUTI; HAGEN). — $MgC_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag (HAGEN). — $CaC_6H_8O_8 + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag, löslich in Essigsäure (HAGEN). — $BaC_6H_8O_8 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (HAGEN). — $K(TiO)C_6H_7O_8 + 3H_2O$. *B.* Titanhydrat wird in einer siedenden Lösung von saurem schleimsaurem Kalium gelöst (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 557). Weiße Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $PbC_6H_8O_8 + H_2O$ (bei 100°). Körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Wird bei 150° zimtbraun und wasserfrei (HAGEN). — $Pb_3C_6H_4O_8$ (?). *B.* Beim Kochen von Schleimsäure mit Bleiessig (KRUG, *J.* **1861**, 368). — $2[NH_4(SbO)C_6H_8O_8] + NH_4C_6H_9O_8 + 7H_2O$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von saurem schleimsaurem Ammonium mit Sb_2O_3 (HENDERSON, BARR, *Soc.* **69**, 1453). Krystallpulver (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $Na(SbO)C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Krystallpulver (HEND., B., *Soc.* **69**, 1454; vgl. KLEIN, *J.* **1883**, 1096). — $2[K(SbO)C_6H_8O_8] + KC_6H_9O_8 + 6H_2O$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 100—105° unter Bräunung. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (HENDERSON, PRENTICE, *Soc.* **67**, 1037; vgl. KLEIN, *J.* **1883**,

1097). — Salze der Molybdänylschleimsäure $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\text{——}CH\cdot CO_2H$ ($O\cdot MoO_2\cdot O$)

und Salze der Dimolybdänylschleimsäure $HO_2C\cdot CH\text{——}CH\cdot CH\text{——}CH\cdot CO_2H$ ($O\cdot MoO_2\cdot O$ $O\cdot MoO_2\cdot O$).

Die Salze der Molybdänylschleimsäure entstehen, wenn 1 Mol.-Gew. Molybdäntrioxyd zur siedenden Lösung der sauren schleimsauren Salze gefügt wird; löst man einen Überschuß von MoO_3 in den Salzlösungen, so entstehen Salze der Dimolybdänylschleimsäure (HENDERSON, ORR, WHITEHEAD, *Soc.* **75**, 550). — $2[NH_4(MoO_2)C_6H_7O_8] + NH_4C_6H_9O_8 + 10H_2O$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Aus der Lösung fällt Alkohol das Salz $NH_4(MoO_2)C_6H_7O_8 + 5H_2O$ [krystallinisches Pulver; leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol] (HEND., O., W.). — $NH_4(MoO_2)_2C_6H_5O_8 + 7H_2O$. Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (HEND., O., W.). — $2[Na(MoO_2)C_6H_7O_8] + NaC_6H_9O_8 + 3^1/_2 H_2O$. Krystallinisches Pulver (HEND., O., W.). — $Na(MoO_2)_2C_6H_5O_8 + 6^1/_2 H_2O$ (HEND., O., W.). — $2[K(MoO_2)C_6H_7O_8] + KC_6H_9O_8 + 16 H_2O$ (?). Krystallinisches Pulver (HEND., O., W.). Schwer löslich in Wasser. Aus der wäßr. Lösung fällt Alkohol das Salz $K(MoO_2)C_6H_7O_8 + 5H_2O$ [krystallinisches Pulver; ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol; die wäßr. Lösung zersetzt sich am Licht oder beim Stehen]. — $K(MoO_2)_2C_6H_5O_8 + 6^1/_2 H_2O$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser) (HEND., O., W.). — $K(WO_2)C_6H_7O_8 + 3H_2O$. *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung von saurem schleimsaurem Kalium mit WO_3 (HEND., O., W., *Soc.* **75**, 553). Krystallinisch (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol. — $FeC_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Gelblichweißes Pulver (HAGEN).

„Phosphodichlormuconsäure" $C_6H_{10}O_{12}Cl_2P_2 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CCl(PO_3H_2)\cdot CCl(PO_3H_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Chlorid $C_6H_4O_6Cl_8P_2$ (s. u.) entsteht bei 24-stündigem Stehen von Schleimsäure mit 6 Mol.-Gew. PCl_5 unter Zusatz von $POCl_3$ oder durch Erwärmen von Schleimsäure mit PCl_5 auf 100°; man zersetzt das Chlorid durch Wasser (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* **59**, 27, 31). — Rhombische (SOLLY, *Soc.* **59**, 28) Prismen mit $4H_2O$. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 $3H_2O$, den Rest bei 100° und schmilzt dann unter Zersetzung bei ca. 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser im geschlossenen Rohr in H_3PO_4 und α-Dichlormuconsäure (Bd. II, S. 804). — $(NH_4)_6C_6H_4O_{12}Cl_2P_2 + 5H_2O$. Krystalle. — $K_2C_6H_8O_{12}Cl_2P_2$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. — $Ba_2C_6H_6O_{12}Cl_2P_2 + H_2O$ (bei 100°). Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid der „Phosphodichlormuconsäure" $C_6H_4O_6Cl_8P_2 = ClOC\cdot CH(OH)\cdot CCl(POCl_2)\cdot CCl(POCl_2)\cdot CH(OH)\cdot COCl$ (?). Tafeln (R., D., *Soc.* **59**, 31). — Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 120° entsteht α-Dichlormuconsäurechlorid. Mit Kalilauge entstehen α- und β-Dichlormuconsäure.

Monoformalschleimsäure $C_7H_{10}O_8 + H_2O$ s. Syst. No. 2892.

Diformalschleimsäure $C_8H_{10}O_8$ s. Syst. No. 3016.

Monoacetyl-schleimsäure $C_8H_{12}O_9 = C_6H_9O_8(C_2H_3O)$. *B.* Scheidet sich ab, wenn die acetylchloridhaltigen Mutterlaugen von der Darstellung des Tetraacetylschleimsäurediäthylesters (S. 585) aus Schleimsäurediäthylester und Acetylchlorid längere Zeit an der Luft stehen (SKRAUP, *M.* **14**, 490). — Prismen mit $^1/_2$ Mol. Wasser (aus Wasser). F: 198°. Leicht löslich in warmem Wasser.

Tetraacetyl-schleimsäure $C_{14}H_{18}O_{12} = HO_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Schleimsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ (MAQUENNE, *Bl.* [2] **48**, 720) oder von konz. Schwefelsäure (SKRAUP, *M.* **14**, 488; KREMANN, *M.* **26**, 796). — Leicht verwitternde Prismen mit 2 Mol. Alkohol (aus Alkohol) oder 2 Mol. Wasser (aus Wasser) (S.). F: 242—243° (S.; K.). In Wasser schwer (M.), aber leichter als Schleimsäure löslich (S.); löslich in ca. 7 Tln. heißem Alkohol (S.). — Reagiert stark sauer, bildet aber keine Salze, sondern wird durch Alkalien sofort verseift (M.). Verseifung durch alkoholisches Alkali: KREMANN, *M.* **26**, 784, 798.

Dimethylester der Schleimsäure $C_8H_{14}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* und *Darst.* Man erwärmt Schleimsäure gelinde mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Schwärzung und gibt dann 4 Tle. Methylalkohol hinzu (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **63**, 94). Durch 24-stündiges Erhitzen von 5 g Schleimsäure mit 25 g Methylalkohol, der 0,75 g HCl enthält, auf 100° im Einschlußrohr (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3255). — Lamellen und Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich von 163° ab (M.); F: 205° (Gasentwicklung) (HOLLEMAN, *R.* **17**, 326). D^{20}: 1,48 (aus Alkohol), 1,53 (aus Wasser) (M.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in 200 Tln. siedendem Alkohol (M.).

Monoäthylester der Schleimsäure $C_8H_{14}O_8 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester durch partielle Hydrolyse, z. B. beim Kochen mit Alkohol (LIMPRICHT, *A.* **165**, 255; vgl. auch MALAGUTI, *C. r.* **22**, 857; *Berzelius' Jahresber.* **27**, 512). Wahrschein-

lich auch aus Schleimlactonsäure $C_6H_8O_7$ (Syst. No. 2626) beim Kochen mit absolutem Alkohol in Gegenwart von anorganischen Salzen der Mineralsäuren (E. FISCHER, *B.* **24**, 2142; vgl. auch FERRABOSCHI, *Soc.* **95**, 1252). — Weiße, asbestähnliche Prismen (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (M.; vgl. E. FI.; FERR.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M.; E. FI.); nach LIMPRICHT krystallisiert der Ester aus Alkohol mit $3H_2O$ in Nadeln, die unter 100° zusammenschmelzen und in Alkohol leicht löslich sind. — $NH_4C_8H_{13}O_8$. Sehr leicht löslich, geschmacklos (M.).

Diäthylester der Schleimsäure $C_{10}H_{18}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 12-stündiges Kochen von 5 g Schleimsäure mit 25 g absolutem Alkohol, der 0,75 g HCl enthält (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3255, 3257; vgl. LIMPRICHT, *A.* **165**, 254). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von schleimsaurem Calcium in 3—4 Tln. Alkohol entsteht eine Verbindung des Esters mit $CaCl_2$, aus der man durch vorsichtige Zersetzung mit Wasser den freien Ester erhält (SKRAUP, *M.* **14**, 473). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Schleimsäure gelinde mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Schwärzung, *läßt erkalten und gibt nach 12 Stunden 4 Tle. Alkohol (D: 0,814) hinzu;* die ausgeschiedenen Krystalle werden nach 24 Stunden abgetrennt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **63**, 86). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 158° (M.; L.), bei 172° (SKRAUP, *M.* **14**, 472). D^{20}:, 1,17 (aus Alkohol), **1,32** (aus Wasser) (MA.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in 44 Tln. Wasser von 15°, in 156 Tln. Alkohol (D: 0,814) von 15,5° (MA.), in 12,5 Tln. siedendem Alkohol (SKRAUP, *M.* **14**, 472), unlöslich in Äther (MA.). — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, H_2O, Alkohol und Brenzschleimsäure (MA.). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat entsteht ein Gemisch von Brenzschleimsäure und Isobrenzschleimsäure (CHAVANNE, *A. ch.* [8] **3**, 564). Durch Reduktion mit Natriumamalgam erst in schwach schwefelsaurer, dann in schwach alkalischer Lösung entstehen zunächst eine Aldehydsäure, dann dl-Galaktonsäure und etwas Dulcit (E. FISCHER, HERTZ, *B.* **25**, 1251). Verseifung durch alkoholisches Alkali: KREMANN, *M.* **26**, 784, 796. Acetylchlorid erzeugt Tetraacetylschleimsäurediäthylester und Triacetylschleimsäuremonoäthylesterlacton (Syst. No. 2626); Propionylchlorid wirkt analog (SKRAUP, *M.* **14**, 474; FORTNER, SKRAUP, *M.* **15**, 200). Mit Essigsäureanhydrid entsteht nur das Tetraacetylderivat (SKRAUP, *M.* **14**, 475; **19**, 459). — $2C_{10}H_{18}O_8 + CaCl_2$ (s. o.). Krystalle (SKRAUP).

Tetraacetyl-schleimsäure-diäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Schleimsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat oder etwas konz. Schwefelsäure (SKRAUP, *M.* **14**, 475). Neben Triacetylschleimsäuremonoäthylesterlacton (Syst. No. 2626) bei kurzem Kochen von 10 Tln. Schleimsäurediäthylester mit 16 Tln. Acetylchlorid (SKRAUP, *M.* **14**, 474; FORTNER, SKRAUP, *M.* **15**, 207; vgl. WERIGO, *A.* **129**, 195); man trennt die beiden Verbindungen durch Behandeln mit Aceton, welches nur das Triacetylderivat sehr leicht aufnimmt. — *Darst.* 200 g Schleimsäureester werden mit 600 g Essigsäureanhydrid und $^1/_{20}$ ccm konz. Schwefelsäure vermischt, wobei die Temperatur freiwillig auf 95° steigt; Ausbeute 79% der Theorie (SKRAUP, *M.* **19**, 459). — Krystalle (aus Eisessig). F: 189° (SK.). Löslich in ca. 25 Tln. kaltem, 2 Tln. heißem Eisessig, löst sich in 7 Tln. kaltem Chloroform, in 30 Tln. siedendem Alkohol, in 50 Tln. kaltem Benzol (SK., *M.* **14**, 474). — Durch Verseifung mit Schwefelsäure oder konz. Salzsäure entsteht Schleimsäure (SK., *M.* **14**, 480). Verseifung durch alkoholisches Alkali: SKRAUP, *M.* **14**, 481; KREMANN, *M.* **26**, 784, 799. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Schleimsäurediamid (RUHEMANN, *B.* **20**, 3367).

Tetrapropionyl-schleimsäure-diäthylester $C_{22}H_{34}O_{12} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stündigem Kochen von 10 g Schleimsäurediäthylester mit 18 g Propionylchlorid (FORTNER, SKRAUP, *M.* **15**, 201). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 118—120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Aceton, Eisessig, Benzol und siedendem Alkohol.

Monoisoamylester der Schleimsäure $C_{11}H_{20}O_8 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch mehrstündiges gelindes Erwärmen einer Mischung von Schleimsäure, konz. Schwefelsäure, Isoamylalkohol und rauchender Salzsäure (JOHNSON, *J.* **1855**, 470). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Alkohol und Wasser.

Diamid der Schleimsäure, Mucamid $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Schleimsäurediäthylesters mit Ammoniak (MALAGUTI, *C. r.* **22**, 854; *Berzelius' Jahresber.* **27**, 513). — Mikroskopische Krystalle (aus siedendem Wasser). $D^{13,5}$: 1,589. Etwas löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der trocknen Destillation Pyrrolcarbonsäureamid, CO_2, NH_3, Paracyan (Bd. II, S. 553) und etwas Brenzschleimsäure.

Diazid der Schleimsäure $C_6H_8O_6N_6 = N_3\cdot CO\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot N_3$. Liefert beim Kochen mit Alkohol Carbamidsäureazid neben anderen Produkten (CURTIUS, C. MÜLLER, *B.* **34**, 2796).

g) Als eine ***Tetraoxyadipinsäure*** wurde früher die in Form von Derivaten aus den entsprechenden Derivaten der Isozuckersäure $\begin{matrix} CH(OH)\cdot CH(CO_2H) \\ \vdots \\ CH(OH)\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2617) durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O entstehende Norisozuckersäure angesehen. Vgl. indessen E. Fischer, Andreae, *B.* **36**, 2589. Die Salze und Derivate der Norisozuckersäure sind jetzt bei Isozuckersäure als Umwandlungsprodukte von zweifelhafter Struktur eingeordnet.

2. 4.4-Dimethylsäure-heptantetrol-(1.2.6.7), Bis-[β.γ-dioxy-propyl]-malonsäure $C_9H_{16}O_8 = [HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2]_2C(CO_2H)_2$. *B.* Das Bariumsalz entsteht wahrscheinlich beim Behandeln des Dilactons $\begin{matrix} O\text{——}OC\diagdown\;\diagup CO\text{—}O \\ CH_2Br\cdot CH\cdot CH_2\text{—}C\text{—}CH_2\cdot CH\cdot CH_2Br \end{matrix}$ (Syst. No. 2760) mit Baryt (Fittig, Hjelt, *A.* **216**, 67), zerfällt aber beim Kochen mit Wasser in Bariumcarbonat und das Lacton der Bis-[β.γ-dioxy-propyl]-essigsäure $\begin{matrix} CO\text{———}O \\ HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 2548).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

1. 2-Methylsäure-butandiol-(2.3)-disäure, α.β-Dioxy-äthan-α.α.β-tricarbonsäure, Desoxalsäure $C_5H_6O_8 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht bei 3—4 Minuten langem, kräftigem Schütteln von 3 Mol.-Gew. Oxalester mit Natriumamalgam (enthaltend 5 At.-Gew. Natrium) bei 10—15° (Löwig, *J. pr.* [1] **83**, 133; **84**, 1; Steyrer, Seng, *M.* **17**, 617), ferner durch Reduktion von Oxalester in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (W. Traube, *B.* **40**, 4944, 4950) oder durch Behandlung eines Gemisches von Glyoxylsäureester und Oxomalonsäureester in Benzol mit Natriumamalgam (W. Traube, *B.* **40**, 4948, 4950). — Über den Mechanismus der Bildung aus Oxalester vgl. Claisen, *A.* **297**, 96 Anm. — *Darst. des Esters.* Man schüttelt eine Lösung von 20 g Oxalester in Benzol mit 150—200 g 3%igem Natriumamalgam, schüttelt die vom Quecksilber abgetrennte Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und läßt das Benzol verdunsten; Ausbeute 1,5 g Desoxalester (W. Traube, *B.* **40**, 4951). — *Darst. der freien Säure:* Man versetzt den Triäthylester mit konz. Kalilauge, übersättigt die Lösung schwach mit Salpetersäure, fällt mit Bleinitrat, zerlegt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die Lösung über H_2SO_4 (Löwig, *J. pr.* [1] **83**, 145). Man versetzt das Bariumsalz (dargestellt durch allmählichen Zusatz von Barytwasser zu einer warmen wäßr. Lösung des Triäthylesters bis zur deutlich alkalischen Reaktion, Aufkochen und schwaches Ansäuern mit sehr verdünnter Essigsäure) mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, fällt deren Überschuß mit Barytwasser genau aus und dunstet das Filtrat unter 45° ein (Klein, *J. pr.* [2] **20**, 152). — Zerfließliche krystallinische Masse mit 1 Mol. H_2O (über H_2SO_4 getrocknet) (K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., *J. pr.* [1] **83**, 145). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser über 45° in CO_2 und Traubensäure (L., *J. pr.* [1] **84**, 3; K.; vgl. Brunner, *B.* **3**, 974; **12**, 542). Durch 12-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,66) auf 160° im geschlossenen Rohr entsteht unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung Bernsteinsäure (K.). — $Na_3C_5H_3O_8$. Sehr leicht löslich; schwierig krystallisierbar. Zersetzt sich bei 130° (Löwig, *J. pr.* [1] **83**, 145). — $K_2C_5H_4O_8$. Krusten (aus Wasser). Löslich in 19,4 Tln. Wasser von 16° (L., *J. pr.* [1] **84**, 2). — $K_3C_5H_3O_8$. Krystallinisch (bei längerem Stehen über H_2SO_4). Zersetzt sich bei 130° (L., *J. pr.* [1] **83**, 144). — $Ag_3C_5H_3O_8$. Niederschlag, etwas löslich in Wasser (L., *J. pr.* [1] **83**, 138; **84**, 2). — $Ca_3(C_5H_3O_8)_2 + H_2O$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag (L., *J. pr.* [1] **83**, 144). Bei 110° wasserfrei (Klein, *J. pr.* [2] **20**, 151). — $Ba_3(C_5H_3O_8)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (L., *J. pr.* [1] **83**, 142; K.). — $Ba_3(C_5H_3O_8)_2 + 2H_2O$ (lufttrocken) (K.). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2 + H_2O$ (bei 100°). Weißes Pulver. Etwas löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (L., *J. pr.* [1] **83**, 140). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2 + Pb_4(C_5H_2O_8)_2$. Weißer Niederschlag (L., *J. pr.* [1] **83**, 142).

Triäthylester der Desoxalsäure $C_{11}H_{18}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Siehe oben. — Monoklin prismatisch (Milch, *C.* **1900** II, 25; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 423). F: 78° (korr.) (Steyrer, Seng, *M.* **17**, 625). Destilliert unter 2 mm Druck bei 156—157° als hell-grüngelbes, zu weißen Krystallen erstarrendes Öl (St., S.). Löslich in 10 Tln. Wasser von 16° (Löwig, nach Meyer, *Ann. d. Physik* **120**, 607), leichter löslich in warmem Wasser:

löslich in Alkohol und Äther (Löwig, *J. pr.* [1] 83, 135). — Zersetzt sich mit Wasser bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen (St., S.). Zerfällt bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in Kohlendioxyd, Alkohol und Traubensäure (Löwig, *J. pr.* [1] **84**, 4, 6). Die wäßrige Lösung färbt sich mit NH_3 bei längerem Stehen (sofort beim Erwärmen) erst gelb, dann tiefrotviolett (St., S.). Beim Behandeln von Desoxalsäuretriäthylester mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_6H_{12}O_5N_4 + H_2O$ (bei 100°; rotbraunes, amorphes, äußerst hygroskopisches Pulver) (Brunner, *B.* **12**, 544). Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht Glyoxylsäureester-Phenylhydrazon (St., S.). Mit Hydroxylamin entstehen Oxomalonsäurediäthylester-oxim und Glykolsäureester (St., S.). — Desoxalsäuretriäthylester schmeckt stark bitter (L., *J. pr.* [1] **83**, 136).

Monoacetyl-desoxalsäure-triäthylester $C_{13}H_{20}O_9 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Desoxalester und Acetylchlorid auf dem Wasserbad oder bei 120° (Klein, *J. pr.* [2] **20**, 154). — Dickes, intensiv bitter schmeckendes Öl.

Diacetyl-desoxalsäure-triäthylester $C_{15}H_{22}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 10-stündiges Erhitzen von Desoxalester mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° (Klein, *J. pr.* [2] **20**, 154; vgl. Brunner, *B.* **12**, 543). — Öl.

Triisoamylester der Desoxalsäure $C_{20}H_{36}O_8 = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Oxalsäurediisoamylester mit Natriumamalgam (Gerdemann, *Z.* **1865**, 508). — Öl.

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_8$.

1. ***2-Methylsäure-pentandiol-(2.4)-disäure, a.γ-Dioxy-propan-a.a.γ-tricarbonsäure*** $C_6H_8O_8 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. (Rechtsdrehende Form.) *B.* Entsteht neben Oxalsäure und Glykolsäure beim Erwärmen von Isosaccharin $C_6H_{10}O_5$ (Syst. No. 2548) oder isosaccharinsaurem Calcium (S. 479) mit konz. Salpetersäure (Kiliani, *B.* **18**, 638; K., Herold, *B.* **38**, 2671; K., Matthes, *B.* **40**, 1238). — *Darst.* Man erwärmt je 50 g isosaccharinsaures Calcium mit 100 g Salpetersäure (D: 1,4) 24 Stunden auf 35°, dann 24 Stunden auf 45° und 24 Stunden auf 45—50°, verdünnt, gibt nach 12 Stunden zum Filtrat die dem Gehalt an freier Säure entsprechende Menge $CaCO_3$, erhitzt schließlich im Wasserbad, fügt unter ständigem Verdampfen Kalkwasser bis zur bleibenden, fast neutralen Reaktion und nach dem Erkalten 10% Alkohol zu; das abgeschiedene neutrale Calciumsalz wird bei Zimmertemperatur mit 5 Tln. Wasser und einer $^2/_3$ des gesamten Calciums entsprechenden Menge Oxalsäure geschüttelt und das Filtrat bei 30—40° eingedunstet; aus der konz. Lösung krystallisiert langsam ein saures Calciumsalz (K., H.). Ausbeute ca. 38% der Theorie (K., M.). Durch Zerlegung des sauren Salzes mit Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Verdunsten im Vakuum erhält man die freie Säure (K., M.).

Leicht zu einem Sirup zerfließende Tafeln und Prismen (K., H.). Die freie Säure ist schwach rechtsdrehend (K., *B.* **41**, 2653). — Spaltet beim Erhitzen über 100° Kohlendioxyd ab (K., *B.* **18**, 2516). Gibt beim Kochen der 50%igen wäßr. Lösung unter Abspaltung von Kohlendioxyd eine inaktive und eine optisch aktive (rechtsdrehende) *a.a'*-Dioxy-glutarsäure (K., M.). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Glutarsäure (K., *B.* **18**, 640). — $(HO)Cu_2C_6H_5O_8$. Blaue, an beiden Enden zugespitzte Säulen mit $2^1/_2$ oder $3^1/_2$ Mol. Wasser (Kiliani, *B.* **41**, 2653).

2. ***3-Methylsäure-pentandiol-(2.3)-disäure, a.β-Dioxy-propan-a.β.γ-tricarbonsäure, Oxycitronensäure*** $C_6H_8O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *V.* Im Runkelrübensaft (v. Lippmann, *B.* **16**, 1078). — *B.* Bei der Einw. von Kalkmilch auf das Reaktionsprodukt, das man aus Aconitsäure durch unterchlorige Säure erhält (Pawolleck, *A.* **178**, 157). Bei 10-stündigem Erwärmen von parasaccharinsaurem Barium (S. 479—480) mit Salpetersäure (D: 1,39) auf 35° (Kiliani, Loeffler, *B.* **37**, 3614). — Nadeln oder Tafeln mit 1 Mol. Wasser (K., Lo.). F: 159—160° (K., Lo.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absolutem Alkohol (K., Lo.). — $K_2C_6H_6O_8 + 4H_2O$. Säulen. Schwer löslich in Wasser. Reagiert stark sauer (K., Lo.). — $Cu_3(C_6H_5O_8)_2 + 11H_2O$. Hellblaugrüne Säulen. Geht bei 105° in das Salz $Cu_3(C_6H_5O_8)_2 + 2H_2O$ über (K., Lo.). — $Ca_3(C_6H_5O_8)_2 + 18H_2O$. Aus tafelförmigen Krystallen bestehende Warzen. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Essigsäure (K., Lo.). Geht bei 110° in das Salz $Ca_3(C_6H_5O_8)_2 + 4H_2O$ über (K., Lo.). — $Ba_3(C_6H_5O_8)_2 + 5H_2O$. Körner. Unlöslich in Wasser und Alkohol (v. Li.). — $Cd_2C_6H_4O_8 + 3H_2O$. Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser (P.).

7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_9$.

1. Octanheptol-(2.3.4.5.6.7.8)-säuren-(1), α.β.γ.δ.ε.ζ.η'-Heptaoxy-heptan-α-carbonsäuren, Heptaoxy-n-caprylsäuren $C_8H_{16}O_9$ = HO·CH₂·[CH(OH)]₆·CO₂H.

a) ***d-Glyko-α.α-octonsäure*** $C_8H_{16}O_9$ = $HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

B. Entsteht neben sehr geringen Mengen der d-Glyko-α.β-octonsäure bei 4-tägigem Stehen von 50 g d-Glyko-α-heptose mit 350 g Wasser und 14 ccm Kaliumcyanid bei 25°; man kocht dann mit der heißen Lösung von 50 g krystallisiertem Barythydrat, bis alles NH_3 entwichen ist, verdünnt auf $1^1/_2$ Liter und sättigt bei Siedehitze mit CO_2; beim Eindampfen scheidet sich zunächst das Bariumsalz der α.α-Säure aus (E. FISCHER, *A.* **270**, 92). — Geht schon beim Verdampfen der wäßr. Lösung in das Lacton $C_8H_{14}O_8$ (Syst. No. 2569) über. Wandelt sich beim Erhitzen mit Pyridin + H_2O auf 140° teilweise in die d-Glyko-α.β-octonsäure um. Durch Reduktion des Lactons mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure entsteht d-Glyko-α.α-octose (Bd. I, S. 937). — Calciumsalz. Nädelchen. Sehr leicht löslich in warmem Wasser. — $Ba(C_8H_{15}O_9)_2$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Cadmiumsalz. Nädelchen (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser.

b) ***d-Glyko-α.β-octonsäure*** $C_8H_{16}O_9$ = $HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

B. Siehe die α.α-Säure. Entsteht in größerer Menge (13% der Theorie), wenn das Gemisch aus Glykoheptose, Wasser und Kaliumcyanid 4 Tage lang bei 40° gehalten wird (E. FISCHER, *A.* **270**, 100). Durch 3-stündiges Erhitzen der α.α-Säure mit wäßr. Pyridin auf 140°. — Geht beim Abdampfen der Lösung in das Lacton $C_8H_{14}O_8$ (Syst. No. 2569) über. Das Lacton gibt mit Natriumamalgam die entsprechende Octose. — Bariumsalz. Gummi.

c) ***d-Manno-octonsäure*** $C_8H_{16}O_9$ = $HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 30 g d-Manno-heptose in 150 g Wasser mit der berechneten Menge Blausäure und 1 Tropfen Ammoniak 6 Tage stehen, kocht mit überschüssigem Baryt bis zur völligen Entfernung des NH_3, fällt das Barium genau mit Schwefelsäure aus, entfärbt mit Tierkohle, scheidet die Säure durch Zusatz von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung als Phenylhydrazid ab und zerlegt dieses durch Kochen mit Barytlösung (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **23**, 2233). — Geht beim Verdampfen der wäßr. Lösung in das Lacton $C_8H_{14}O_8$ (Syst. No. 2569) über. Das Lacton liefert mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure d-Manno-octose (Bd. I, S. 937).

d) ***d-Gala-α.α-octonsäure*** $C_8H_{16}O_9$ = $HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g d-Gala-α-heptose in 10 ccm Wasser mit 2 ccm wasserfreier Blausäure und einem Tropfen Ammoniak, erwärmt das nach 24 Stunden ausgeschiedene, mit wenig eiskaltem Wasser verriebene und abgesogene Cyanhydrin (10 g) 12 Stunden mit 5 Tln. Wasser auf 55° und kocht das entstandene Amid mit 14 g krystallisiertem $Ba(OH)_2$ und 100 ccm Wasser (E. FISCHER, *A.* **288**, 148). — Zerfällt beim Eindampfen der wäßr. Lösung in H_2O und d-Gala-α.α-octonsäurelacton $C_8H_{14}O_8$ (Syst. No. 2569). Das Lacton liefert mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure d-Gala-α.α-octose (Bd. I, S. 937). — $Ba(C_8H_{15}O_9)_2$ (über Schwefelsäure im Vakuum). Feine Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

2. Nonanheptol-(2.3.4.5.6.7.8)-säure-(1), α.β.γ.δ.ε.ζ.η-Heptaoxy-octan-α-carbonsäure, α.β.γ.δ.ε.ζ.η-Heptaoxy-pelargonsäure, Rhamnooctonsäure

$$C_9H_{18}O_9 = CH_3\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

(Zur Konfiguration vgl. bei Rhamnose, Bd. I, S. 870, Fußnote, und bei Rhamnoheptose, Bd. I, S. 936). — *B.* Man erwärmt eine Lösung von 6 g Rhamnoheptose in 24 g Wasser mit 0,73 g wasserfreier Blausäure auf 40° und kocht das entstandene Amid mit wäßr. Barytlösung (E. FISCHER, PILOTY, *B.* **23**, 3109). — Geht beim Abdampfen der wäßr. Lösung in das Lacton $C_9H_{16}O_8$ (Syst. No. 2569) über. Durch Reduktion des Lactons mit Natriumamalgam entsteht Rhamnooctose.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_9$.

Heptanpentol-(2.3.4.5.6)-disäuren, α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-pentan-α.ε-dicarbonsäuren, Pentaoxypimelinsäuren $C_7H_{12}O_9 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***d-Glyko-α-pentaoxypimelinsäure*** $C_7H_{12}O_9 = HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$.

Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, *A.* **270**, 66. — *B.* Bei 24-stündigem Erwärmen von 10 g d-Glyko-α-heptonsäure-lacton (Syst. No. 2569) mit 10 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 40°; man vermischt das Produkt mit $^1/_2$ Liter heißem Wasser, fügt $CaCO_3$ hinzu, kocht $^1/_4$ Stunde und filtriert kochend heiß; das auskrystallisierte Calciumsalz zerlegt man durch Oxalsäure (KILIANI, *B.* **19**, 1917). Durch 10—14-tägiges Stehen von 26 g Glykuronsäure mit 8 g Cyankalium in ca. 100 ccm Wasser und Kochen des Reaktionsprodukts mit verdünnter Essigsäure (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **44**, 106). — Die freie Säure ist unbeständig und geht beim Verdunsten der wäßr. Lösung in die Lactonsäure $C_7H_{10}O_8$ (Syst. No. 2626) über, welche optisch inaktiv ist (K.). — Saures Kaliumsalz. Wärzchen (K.). — $CaC_7H_{10}O_9 + 4H_2O$. Krusten aus mikroskopischen Kügelchen (K.). — $BaC_7H_{10}O_9 + 3H_2O$. Krusten aus mikroskopischen Kügelchen (K.).

b) ***d-Glyko-β-pentaoxypimelinsäure*** $C_7H_{12}O_9 = HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$.

Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, *A.* **270**, 66. — *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von d-Glyko-β-heptonsäure-lacton (Syst. No. 2569) mit 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,2) (E. FISCHER, *A.* **270**, 89). — Geht beim Verdunsten der wäßr. Lösung in die Lactonsäure $C_7H_{10}O_8$ (Syst. No. 2626) über, welche optisch aktiv ist.

c) ***d-Manno-pentaoxypimelinsäure*** $C_7H_{12}O_9 =$

$$HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH(OH)\cdot CO_2H.$$

B. Man erwärmt 10 g rohe d-Manno-heptonsäure (S. 573) einen Tag mit 15 g Salpetersäure (D: 1,2) auf 45—50°, verjagt die HNO_3 auf dem Wasserbade, bindet den Rückstand an Kalk und zerlegt das Calciumsalz durch Oxalsäure (HARTMANN, *A.* **272**, 194). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eine Lösung von 0,5 g wasserhaltigem Calciumsalz in 10 ccm Wasser + 12 Tropfen konz. Salzsäure dreht im 2 dm-Rohr 0,66° nach links; die Drehung ändert sich durch Aufkochen nicht. — $CaC_7H_{10}O_9 + 4H_2O$. Krystallpulver (aus heißem Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Stehen und öfteres Abdampfen der Säure mit Alkohol (HARTMANN, *A.* **272**, 196). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Wasser, löslich in etwa 20 Tln. heißem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

d) ***d-Gala-α-pentaoxypimelinsäure*** (Carboxygalaktonsäure) $C_7H_{12}O_9 =$

$$HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

B. Durch Oxydation von 1 Tl. d-Gala-α-hepton-

säure (S. 574) mit $1^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,2) bei 50°; man verdunstet die Lösung nach 24 Stunden auf dem Wasserbade, gibt zum Rückstande Wasser, verdunstet wieder, löst in Wasser, fällt die gebildete Oxalsäure durch kohlensauren Kalk genau aus, neutralisiert das Filtrat mit Kalilauge, dampft zum Sirup ein, übersättigt stark mit Essigsäure, filtriert das entstandene saure Kaliumsalz nach 12—24 Stunden ab, krystallisiert um, neutralisiert mit Kali und fällt mit Cadmiumnitrat; den Niederschlag zerlegt man durch Schwefelwasserstoff (KILIANI, *B.* **22**, 522). Entsteht auch bei der Oxydation des (aus d-Gala-α-heptonsäure durch Salpetersäure erhältlichen) Lactons

$$\overset{\text{O}\text{———————}\text{CO}}{\text{OCH}\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}}$$

(Syst. No. 2569) durch Bromwasser (KILIANI, *B.* **22**, 1385).

Prismen. F: 171° (Zers.) (K., *B.* **22**, 523). Schwer löslich in kaltem Wasser (K., *B.* **22**, 523). $[\alpha]_D^{20}$: +15,08° (in wäßr. Lösung, c = 6,87) (E. FISCHER, *A.* **288**, 155). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (K., *B.* **22**, 523). — $KC_7H_{11}O_9 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (K., *B.* **22**. 522). — $BaC_7H_{10}O_9 + 3H_2O$. Prismen oder Nadeln (K., *B.* **22**, 523). — $CdC_7H_{10}O_9 + 2H_2O$. Nadeln (K., *B.* **22**, 522).

e) ***d-Gala-β-pentaoxypimelinsäure*** $C_7H_{12}O_9$ =

$$HO_2C\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

B. Analog der α-Verbindung (S. 589) durch Oxydation von d-Gala-β-heptonsäure (S. 575) mit Salpetersäure; man neutralisiert nach wiederholtem Abdampfen mit $CaCO_3$ und zerlegt das Calciumsalz mit Oxalsäure (E. FISCHER, *A.* **288**, 155). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser. Eine Lösung von 0,422 g wasserhaltigem Calciumsalz in 4 ccm 5%iger Salzsäure dreht im 1 dm-Rohr 2,7° nach rechts. — $CaC_7H_{10}O_9 + 2H_2O$. Krystallpulver.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_9$.

Oxy-carbonsäuren $C_8H_{10}O_9$.

1. ***3-Methyl-2.4-dimethylsäure-pentanol-(3)-disäure, β-Oxy-β-methyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, β-Oxy-β-methyl-α.α′-dicarboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_9 = CH_3\cdot C(OH)[CH(CO_2H)_2]_2$.

Dimethylester-dinitril, Oxyäthyliden-bis-cyanessigsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot C(OH)[CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Entsteht neben Cyanacetessigsäuremethylester beim Eintragen von Natrium-Cyanessigsäuremethylester in 1 Mol.-Gew. mit 5—6 Vol. absolutem Äther verdünntes Acetylchlorid; man entfernt den beigemengten Cyanacetessigsäuremethylester durch Fällen mit Kupferacetatlösung (GUINCHANT, *Bl.* [3] **15**, 769). — Krystalle. F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in absolutem Äther. — Wird durch Alkalien goldgelb gefärbt. $FeCl_3$ erzeugt keine Färbung.

Diäthylester-dinitril, Oxyäthyliden-bis-cyanessigsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_5N_2 = CH_3\cdot C(OH)\cdot[CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (G., *Bl.* [3] **15**, 770). — Tafeln (aus Alkohol). F: 83°.

2. ***2-Methylol-2.4-dimethylsäure-pentandisäure, δ-Oxy-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure*** $C_8H_{10}O_9 = HO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man kocht Methoxymethyl-malonsäurediäthylester mit überschüssigem wäßr. Bariumhydroxyd (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1781). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 181° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser und Essigester, schwer in Äther, Petroläther und Benzol. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) $C_6H_8O_4$ (Syst. No. 964).

δ-Methoxy-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure $C_9H_{12}O_9 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht durch Kochen von Methoxymethyl-malonsäurediäthylester mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1784) oder aus Natrium-Methylendimalonsäure-tetraäthylester und Monochlordimethyläther in absolutem Äther (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1171); man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (S.). — Zähes Öl (S.). — $Ag_4C_9H_8O_9$. Niederschlag (S.).

δ-Methoxy-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester $C_{17}H_{28}O_9 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Siehe o. bei der Säure. — Farbloses Öl. Kp_{20}: 210—215° (S., *Soc.* **93**, 1784); Kp_{24}: 215—220° (P., S., *Soc.* **95**, 1171). — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 964) (S.; P., S.).

8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_{10}$.

1. Nonanoctol-(2.3.4.5.6.7.8.9)-säuren-(1), α.β.γ.δ.ε.ζ.η.ϑ-Oktaoxy-octan-α-carbonsäuren, Oktaoxypelargonsäuren $C_9H_{18}O_{10} = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CO_2H$.

a) ***d-Glyko-α.α.α-nononsäure*** $C_9H_{18}O_{10}$ =

```
         H    H    OH  H    H
HO·CH2·C————C————C————C————C·CH(OH)·CH(OH)·CO2H.
         OH   OH   H    OH   OH
```

B. Man läßt 30 g d-Glyko-α.α-octose (Bd. I, S. 937) mit 4,8 ccm Blausäure in 150 ccm Wasser 11 Tage bei 10—17°, dann noch 2 Tage bei 25° stehen, kocht zur Verseifung des entstandenen Amids mit Barythydrat und zerlegt das durch Umkrystallisieren gereinigte Bariumsalz mit Schwefelsäure (E. FISCHER, *A.* **270**, 102). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung hinterbleibt ein Gemisch der Säure mit ihrem Lacton als farbloser, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslicher Sirup, dessen wäßr. Lösung ziemlich stark nach rechts dreht. — FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Durch Reduktion mit Natriumamalgam erhält man d-Glyko-α.α.α-nonose (Bd. I, S. 938). — $Ba(C_9H_{17}O_{10})_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

b) ***d-Manno-nononsäure*** $C_9H_{18}O_{10}$ =

```
         H    H    OH   OH
HO·CH2·C————C————C————C·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CO2H.
         OH   OH   H    H
```

B. Man läßt d-Mannooctose (Bd. I, S. 937) in 10%iger wäßr. Lösung mit der berechneten Menge Blausäure und etwas Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, verseift das entstandene Amid durch Kochen mit Barytlösung, fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure und reinigt die Säure über das Phenylhydrazid (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **23**, 2236). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das Lacton $C_9H_{16}O_9$ (Syst. No. 2569) über. Durch Reduktion des Lactons mit Natriumamalgam entsteht d-Mannononose (Bd. I, S. 938).

2. Eikosanoctolsäure, Oktaoxynonadecan-α-carbonsäure, Oktaoxyarachinsäure $C_{20}H_{40}O_{10} = C_{19}H_{31}(OH)_8 \cdot CO_2H$ (Stellung der Hydroxylgruppen unbekannt). — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Fettsäuregemisches aus Leberfett durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (HARTLEY, *C.* **1909** II, 922). — Rechteckige Prismen (aus heißem Wasser). F: 195°. Leicht löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkohol.

b) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_{10}$.

2-Methylsäure-hexantetrol-(2.3.4.5)-disäure, α.β.γ.δ-Tetraoxy-butan-α.α.δ-tricarbonsäure, α.β.α'.β'-Tetraoxy-α-carboxy-adipinsäure $C_7H_{10}O_{10} = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure bei eintägigem Erwärmen von 10 g d-Fructo-heptonsäure (S. 575) mit 20 g Salpetersäure (1 Tl. konz. Salpetersäure, 2 Tle. Wasser) auf 40° (DÜLL, *B.* **24**, 348). — Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 140°. F: 146—147°. — $K_2C_7H_8O_{10} + 1^1/_2H_2O$. Schiefe Prismen (aus Wasser mit Alkohol). — $Ca_3(C_7H_7O_{10})_2 + 6H_2O$. Prismen.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_{10}$.

Oxy-carbonsäuren $C_8H_{10}O_{10}$.

1. ***2.5-Dimethylsäure-hexandiol-(2.5)-disäure, α.δ-Dioxy-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure, α.α'-Dioxy-α.α'-dicarboxy-adipinsäure*** $C_8H_{10}O_{10} = (HO_2C)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung von 80 g Dibrombutan-

tetracarbonsäuretetraäthylester (Bd. II, S. 862) mit 157 g Bariumhydroxyd und 300 ccm Wasser (LEAN, *Soc.* 77, 108). — Nur in wäßr. Lösung beständig. Gibt beim Eindampfen ein Lacton $C_8H_8O_8$ (Syst. No. 2626). — $Ag_4C_8H_6O_{10}$. Weißer amorpher Niederschlag. — $Ba_2C_8H_6O_{10} + H_2O$.

2. ***2.5-Dimethylsäure-hexandiol-(3.4)-disäure, β.γ-Dioxy-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure, β.β'-Dioxy-α.α'-dicarboxy-adipinsäure*** $C_8H_{10}O_{10}$ = $(HO_2C)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{16}H_{26}O_{10}$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4—5-tägigem Stehen von 10 g Glyoxal mit 55 g Malonsäurediäthylester und 10 g einer konz. Chlorzinklösung (POLONOWSKY, *A.* **246**, 3). — Gelblicher Sirup. Verliert beim Behandeln mit alkoholischem Kali Kohlendioxyd.

3. ***3.4-Dimethylsäure-hexandiol-(3.4)-disäure, β.γ-Dioxy-butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure, β.β'-Dioxy-β.β'-dicarboxy-adipinsäure*** $C_8H_{10}O_{10}$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α.δ-Diäthylester $C_{12}H_{18}O_{10}$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Kaliumsalz des α.δ-Diäthylesters entsteht aus dem Ketipinsäurediäthylesterdicyanhydrin (s. u.) mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 431). — $K_2C_{12}H_{16}O_{10}$. Krystalle (aus Alkohol).

β.γ-Dinitril, Ketipinsäuredicyanhydrin $C_8H_8O_6N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CN)\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ketipinsäure und nascierendem HCN (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 432). — $K_2C_8H_6O_6N_2$.

α.δ-Diäthylester-β.γ-dinitril, Ketipinsäure-diäthylester-dicyanhydrin $C_{12}H_{16}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(CN)\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ketipinsäurediäthylester und nascierendem HCN in ätherischer Lösung; Ausbeute 3% (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 430). — Tafeln (aus Alkohol). F: 164°. Löslich in Äther. Leicht zersetzlich. Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion.

9. Oxy-carbonsäure mit 13 Sauerstoffatomen.

Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_{13}$.

Oxy-isobutan-hexacarbonsäure, Oxymethenyltrismalonsäure $C_{10}H_{10}O_{13}$ = $HO\cdot C[CH(CO_2H)_2]_3$.

Hexamethylester $C_{16}H_{22}O_{13}$ = $HO\cdot C[CH(CO_2\cdot CH_3)_2]_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4 Mol.-Gew. Natrium-Malonsäuredimethylester mit 1 Mol.-Gew. Tetrachlormethan und 4 Mol.-Gew. Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol (ZELINSKY, PORCHUNOW, *B.* **28**, 2946). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 136—137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Eisessig.

M. Oxo-carbonsäuren.

Nomenklatur. Unter den Oxocarbonsäuren (abgekürzt: Oxosäuren) hat man, je nachdem die außerhalb des Carboxyls befindlichen Oxo-Gruppen aldehydisch, ketonartig oder ketenartig gebunden sind, Aldehydsäuren (z. B. $OHC\cdot CH_2\cdot CO_2H$), Ketonsäuren oder Ketosäuren (z. B. $CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$) und Ketensäuren (z. B. $OC{:}CH\cdot CO_2H$) zu unterscheiden. Speziellere Klassenbezeichnungen — wie α-Ketosäuren, β-Ketosäuren, α.β-Diketosäuren usw. — dienen zur Angabe des Abstandes der Oxo-Gruppen vom Carboxyl.

Um für die einzelnen Oxo-carbonsäuren Namen zu bilden, kombiniert man die Gebräuche, welche für die Nomenklatur der reinen Oxo-Verbindungen (Bd. I, S. 551) und der reinen Carbonsäuren (Bd. II, S. 1) bestehen.

Beispiele: $OHC\cdot CH_2\cdot CO_2H$: β-Oxo-äthan-α-carbonsäure,
Propanal-säure,
Formyl-essigsäure,
Malon-aldehydsäure,
β-Oxo-propionsäure.

$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: β-Oxo-propan-α-carbonsäure, Butanon-(3)-säure-(1), Acetyl-essigsäure (abgekürzt Acetessigsäure), Aceton-carbonsäure, β-Keto-buttersäure (oder β-Oxo-buttersäure).

$CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: β.γ-Dioxo-butan-α-carbonsäure, Pentandion-(3.4)-säure-(1), Diacetyl-carbonsäure, β.γ-Diketo-valeriansäure (oder β.γ-Dioxo-valeriansäure).

$OHC\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$: β-Methyl-γ.δ-dioxo-butan-β-carbonsäure, 2.2-Dimethyl-butanon-(3)-al-(4)-säure-(1), α.α-Dimethyl-β γ-dioxo-buttersäure.

$HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$: β.ε-Dioxo-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, 3.4-Dimethylsäure-hexandion-(2.5), α.α'-Diacetyl-bernsteinsäure (auch Diaceto-bernsteinsäure, abgekürzt: Diacetbernsteinsäure).

$HO_2C\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$: δ-Oxo-β.ε-heptadien-β.ζ-dicarbonsäure, 2.6-Dimethyl-heptadien-(2.5)-on-(4)-disäure.

$OC{:}C(C_2H_5)\cdot CO_2H$: α-Oxo-α-butylen-β-carbonsäure, β-Oxo-α-äthyl-acrylsäure, Äthyl-keten-carbonsäure.

Am übersichtlichsten sind die Bezeichnungen, welche auf die Namen einfacher Ketone oder Carbonsäuren zurückgehen (wie Oxo-propionsäure, Acetyl-essigsäure, Aceton-carbonsäure, Diketo-valeriansäure u. dgl.).

Erwähnt seien ferner die folgenden, häufig benutzten Trivialnamen von einfachen Oxosäuren:

$OHC\cdot CO_2H$: Glyoxylsäure,

$CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$: Brenztraubensäure,

$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Lävulinsäure,

die in vielen Fällen für die Benennung höherer Oxosäuren bequeme Ausgangspunkte bieten, z. B.:

$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$: Acetonyl-glyoxylsäure,

$(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CO_2H$: Trimethyl-brenztraubensäure,

$(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$: δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure (oder ω-Dimethyl-lävulinsäure).

Unter den funktionellen Derivaten der Oxosäuren sind ihre Oxime hervorzuheben, die mit dem Klassennamen „Oximino-säuren" oder „Isonitroso-säuren" belegt werden. Beispiele für die Benennung der einzelnen Vertreter:

$HO\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$: Oximino-essigsäure oder Isonitroso-essigsäure, Äthanoxim-säure.

$CH_3\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CO_2H$: β.γ-Diisonitroso-buttersäure, Methyl-glyoxim-carbonsäure, Butandioxim-(2.3)-säure.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Eine sehr wichtige Reaktion zur Gewinnung von β-Ketonsäureestern mit der Gruppe .... $CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot R$ oder .... $CO\cdot CH(R)\cdot CO_2\cdot R$ besteht in der Einwirkung von metallischem Natrium, Natriumamid oder trocknem bezw. alkoholischem Natriumäthylat auf Säureester bezw. Gemische von Säureestern. Die β-Ketonsäureester bilden sich hierbei in Form der Natrium-Verbindungen, die sich von ihren Enol-Formen ableiten [.... $C(ONa){:}CH\cdot CO_2\cdot R$ oder .... $C(ONa){:}C(R)\cdot CO_2\cdot R$] und bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren die freien Ketonsäureester liefern. Summarisch erscheint die Reaktion als Kondensation zweier Ester-Moleküle unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol, z. B. in dem bekanntesten Falle (Bildung von Acetessigester aus Essigester): $CH_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH$.

Versuche und Betrachtungen über die bei diesem Bildungsprozeß anzunehmenden Zwischenphasen: J. WISLICENUS, *A.* **186**, 161; CLAISEN, LOWMAN, *B.* **20**, 651; **21**, 1154; W. WISLICENUS, *A.* **246**, 308; BOESEKEN, *R.* **15**, 161; CLAISEN, *A.* **297**, 92; *B.* **36**, 3678 Anm.; **38**, 709; NEF, *A.* **298**, 318; MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 425 Anm.; **68**, 492; *B.* **33**, 3735; **38**, 1922; E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **65**, 528; HIGLEY, *Am.* **37**, 299, 316; TINGLE, GORSLINE, *Am.* **37**, 483; **40**, 51, 75; *Am. Soc.* **30**, 1874.

Versuche zur Frage, ob ganz alkoholfreie Ester mit Natrium zu Ketonsäureestern kondensiert werden können: LADENBURG, *B.* **3**, 305; DUISBERG, *B.* **16**, 133; TINGLE, GORSLINE, *Am. Soc.* **30**, 1877.

Von β-Ketonsäureestern mit den Gruppen .... $CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot R$ und .... $CO\cdot CH(Alk)\cdot CO_2\cdot R$ kann man durch Einw. von Alkyl-halogeniden auf ihre Natriumverbindungen zu α-Alkyl-Homologen .... $CO\cdot CH(Alk)\cdot CO_2\cdot R$ und .... $CO\cdot C(Alk)_2\cdot CO_2\cdot R$ aufsteigen. Über die Ausführung solcher Alkylierungen vgl.: CONRAD, LIMPACH, *A.* **192**, 153; DIECKMANN, *B.* **33**, 2679; LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 757; MICHAEL, *B.* **38**, 2083.

Über die Darstellung der freien, sehr leicht Kohlendioxyd abspaltenden β-Ketonsäuren aus ihren Estern s. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1154.

Vergleichende Untersuchungen über die Leichtigkeit, mit der verschiedene β-Ketonsäureester durch alkoholisches Natriumäthylat in 2 Mol. Monocarbonsäureester gespalten werden („Umkehrung der Acetessigester-Kondensation"): DIECKMANN, *B.* **33**, 2670.

Über die Methoden, um aus α-substituierten β-Ketonsäureestern $R\cdot CO\cdot CH(R')\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Nitrosierung die α-Oximinosäureester $HO\cdot N:C(R')\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ zu gewinnen, s. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1049, 1055, 1061.

Vergleichende Untersuchung über die Mercaptole .... $C(S\cdot R)_2$ .... CO_2H der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ und ihre Oxydationsprodukte: POSNER, *B.* **32**, 2801.

1. Äthanalsäure, Oxomethancarbonsäure, Oxoessigsäure, Oxalaldehydsäure, Glyoxylsäure $C_2H_2O_3 = OHC\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. DEBUS, *Soc.* **85**, 1383; *A.* **338**, 322.

V. Findet sich in den unreifen Früchten sowie den grünen Blättern vieler Pflanzen, z. B. in der Weinrebe, der Stachelbeere, dem Apfel, der Pflaume, der Johannisbeere, dem Rhabarber (BRUNNER, CHUARD, *B.* **19**, 595; vgl. *Bl.* [3] **13**, 126), in ganz jungen Zuckerrüben (v. LIPPMANN, *B.* **24**, 3305). Beim Reifen der Früchte verschwindet die Glyoxylsäure wieder (BR., CH.; KOENIGS, *B.* **25**, 800). Kommt vielleicht auch in etiolierten Keimlingen der Hanfpflanze vor (FRANKFURT, *C.* **1894** I, 282). — Scheint im Harn von Schwangeren während der ersten und letzten Zeit der Gravidität aufzutreten (HOFBAUER, *H.* **52**, 425). Zur Frage der Existenz von Glyoxylsäure im Tierkörper, zumal im Harn vgl.: GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 138; OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. I [Jena 1909], S. 207.

B. Bei langsamer Oxydation von Äthylalkohol (DEBUS, *A.* **100**, 2; BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 65), von polymerem Glyoxal (DEB., *A.* **102**, 28) sowie von Glykol (DEB., *A.* **110**, 319) mit Salpetersäure. Aus Essigsäure durch Oxydation an der Luft, am besten in Gegenwart von F rroverbindungen und im Sonnenlicht oder durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferroverbindungen (HOPKINS, COLE, *C.* **1901** I, 797). Bei der Oxydation von Glykolsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 70). Aus Glykokollnatrium (in wäßr. Lösung) mit Sauerstoff bei Gegenwart von Kupfer (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* **39**, 184). Bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat auf Glykokoll, Kreatin, Kreatinin, Glykolsäure, Sarkosin, Betain, Hippursäure (DAKIN, *C.* **1906** I, 822, 1779). — Beim Erhitzen von Dichloressigsäureäthylester mit Wasser auf 120° (FISCHER, GEUTHER, *Z.* **1864**, 272; *J.* **1864**, 316). Beim Kochen von dibromessigsaurem Silber mit Wasser (PERKIN, *Soc.* **32**, 90; vgl.: DEBUS, *Soc.* **19**, 18; *J.* **1866**, 375; PERKIN, DUPPA, *A.* **112**, 24; *Soc.* **21**, 199; *J.* **1868**, 525); ebenso aus dichloressigsaurem Silber (BECKURTS, OTTO, *B.* **14**, 581). Beim Kochen von Diäthoxyessigsäure mit Salzsäure (FISCHER, GEUTHER, *Z.* **1864**, 274; *J.* **1864**, 316). Durch mehrstündiges Kochen von diacetoxyessigsaurem Kalium (aus dichloressigsaurem Kalium durch Erhitzen mit Kaliumacetat gewonnen) mit viel Wasser (DOEBNER, *A.* **311**, 130). Durch Einw. von Wasser auf Allantoinsäure $(H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ (SIMON, *C. r.* **138**, 427). Beim Kochen von Thioglyoxylsäure $SHC\cdot CO_2H$ mit HgO und Wasser (BRUNEL, *Bl.* [3] **15**, 135). — Durch Reduktion von Oxalsäure mit Natriumamalgam und Wasser oder mit Zink und Schwefelsäure (bei gemäßigter Einw.) (CHURCH, *Soc.* **16**, 301; *A.* **130**, 49). Aus Oxalsäure durch elektrolytische Reduktion an Quecksilber- oder Bleielektroden in Gegenwart von Schwefelsäure (TAFEL, FRIEDERICHS, *B.* **37**, 3189; TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313 Anm.; H. MEYER, *B.* **37**, 3592; KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842, 210693; *C.* **1905** II, 1699; **1909** II, 79; Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 194038; *C.* **1908** I, 1220). — Neben anderen Produkten durch Oxydation

des Glycerins mit Salpetersäure (HEINTZ, *A.* **152**, 331). Aus Mesoxalsäure beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 100° (DENIS, *Am.* **38**, 586). Durch Oxydation einer wäßr. Maleinsäurelösung mit Ozon (HARRIES, *B.* **36**, 1935). Entsteht neben Acetaldehyd beim Ozonisieren der wäßr. Lösung von Isocrotonsäure (HARRIES, LANGHELD, *A.* **343**, 351). — Beim Behandeln von hydraziessigsaurem Silber $H_2N_2CH\cdot CO_2Ag$ (Syst. No. 3641) mit verdünnter Schwefelsäure (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 777). Aus Pseudodiazoessigsäure $C_4H_4O_4N_4$ (Syst. No. 4173) bei der Einw. von Mineralsäuren neben Stickstoff und Hydrazin (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3118, 3129).

Darst. Man erhitzt 1 Tl. Dibromessigsäure mit 8—10 Tln. Wasser 24 Stunden auf 135° bis 140° (GRIMAUX, *C. r.* **83**, 63 Anm.; *Bl.* [2] **26**, 483 Anm.; CRAMER, *B.* **25**, 714). Zur Gewinnung von Glyoxylsäure, auch im großen, eignet sich die elektrolytische Reduktion der Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung (s. S. 594 unter „Bildung") (H. MEYER, *B.* **37**, 3592). — Herstellung einer Glyoxylsäurelösung für analytischen Gebrauch: Man überschichtet 10 g Magnesiumpulver in geräumigem Erlenmeyer-Kolben mit Wasser und gibt unter guter Kühlung 250 g gesättigte Oxalsäurelösung hinzu; vom Magnesium wird abfiltriert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt (BENEDICT, *C.* **1909** I, 1645).

Zäher Sirup; krystallisiert bei längerem Stehen über Schwefelsäure in schiefen Prismen von der Zusammensetzung $C_2H_4O_4$ [$= C_2H_2O_3 + H_2O$ oder $(HO)_2HC\cdot CO_2H$] (PERKIN, *Chem. N.* **31**, 65; *B.* **8**, 188; DEBUS, *Soc.* **85**, 1390; *A.* **338**, 336). Riecht erstickend (BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 68). Schmilzt leicht beim Erhitzen im Röhrchen, erleidet Zersetzung bei weiterem Erhitzen (DEBUS, *Soc.* **85**, 1390; *A.* **338**, 336). Ist mit Wasserdämpfen, nur aus konzentrierten Lösungen, flüchtig (DEB., *A.* **100**, 12; BÖT., *A.* **198**, 207; *Ar.* **232**, 68; ADLER, *A. Pth.* **56**, 212). In Wasser sehr leicht löslich (DEB., *A.* **100**, 11). — Molekulare Verbrennungswärme (berechnet auf $C_2H_4O_4$): 126,1 Cal. (konst. Vol.), 125,5 Cal. (konst. Druck) (BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 137, 141). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,474\times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 188). Neutralisationswärme: DE FORCRAND, *C. r.* **101**, 1495.

Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zunächst in Glykolsäure, Oxalsäure und Wasserdampf (DEBUS, *Soc.* **85**, 1391; *A.* **338**, 336). — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (ADLER, *A. Pth.* **56**, 210). Wird auch von Brom in wäßr. Lösung langsam zu Oxalsäure oxydiert (DEB., *A.* **126**, 152). Die wäßr. Lösung reduziert Silberoxyd; das Calciumsalz reduziert bei Siedehitze ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (DEB., *A.* **100**, 6, 11). — Geht beim Behandeln mit Zink in wäßr. Lösung in Glykolsäure über (DEB., *A.* **126**, 145). Mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht Traubensäure (GENVRESSE, *Bl.* [3] **7**, 226). — Beim Behandeln von wäßr. Glyoxylsäure mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Silberoxyd entsteht Thioglykolsäure neben Thiodiglykolsäure und anderen Produkten (BÖTTINGER, *A.* **198**, 213). Wird eine konz. Lösung von Calciumglyoxylat mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach einigem Stehen mit Alkohol gefällt, so erhält man einen Niederschlag $CaC_4H_2O_6S + 3H_2O$; er ist amorph, in Wasser reichlich löslich und zersetzt sich beim Kochen damit (DEB., *A.* **126**, 142). Wird eine wäßr. Lösung von Glyoxylsäure andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich nach längerem Stehen eine Verbindung ($C_4H_4O_5S$?) [Farblose Krystalle; F: 78—82° (Zers.); löst sich äußerst leicht in kaltem Wasser] aus (BÖT., *A.* **198**, 212). — Bei der Destillation einer Mischung von glyoxylsaurem Calcium mit Phosphorpentabromid geht Dibromacetylbromid über (PERKIN, DUPPA, *Soc.* **21**, 206; *J.* **1868**, 527). — Glyoxylsäure vereinigt sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallinischen Verbindung (DEBUS, *A.* **100**, 5). Auch die Salze verbinden sich direkt mit Disulfiten (DEB., *A.* **126**, 130). — Wird Glyoxylsäure mit wäßr. Ammoniak neutralisiert, so entsteht glyoxylsaures Ammonium (BÖT., *A.* **198**, 217). Alkoholische Glyoxylsäure gibt beim Fällen mit alkoholischem Ammoniak aminoglykolsaures Ammonium $HO\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot NH_4$ (?) (BÖT., *A.* **198**, 217). Wenn man Glyoxylsäure zunächst mit Ammoniumcarbonat neutralisiert, darauf mit der gleichen Menge freier Glyoxylsäure versetzt und dann ganz schwach erwärmt, so entsteht unter Entwicklung von CO_2 Formylglykokoll (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *B.* **35**, 2438). Glyoxylsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isonitrosoessigsäure (CRAMER, *B.* **25**, 714). Reagiert stürmisch mit Hydrazinsulfat (BÖT., *Ar.* **232**, 551). — Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit konz. Schwefelsäure auf 50—100° entweicht CO (DEB., *Soc.* **85**, 1391; *A.* **338**, 337; vgl. *A.* **110**, 330). — Die wäßr. Lösung des glyoxylsauren Calciums gibt mit überschüssigem Kalkwasser einen charakteristischen Niederschlag von basischem Salz. Dasselbe zerfällt langsam in der Kälte, schnell beim Kochen in glykolsaures und oxalsaures Calcium (DEB., *A.* **100**, 8; **102**, 31; **110**, 320; **338**, 346; *Soc.* **85**, 1395; BÖT., *A.* **198**, 208). Dieselbe Zerlegung tritt ein beim Kochen von Glyoxylsäure mit Kalilauge (BÖT., *B.* **13**, 1932). Beim Kochen von Glyoxylsäure mit Barytwasser erfolgt ebenfalls Bildung von Glykolsäure und Oxalsäure; zugleich wird aber freier Wasserstoff entwickelt infolge der Reaktion: $OHC\cdot CO_2H + H_2O = HO_2C\cdot CO_2H + H_2$, und man erhält daher aus 2 Mol.-Gew. Glyoxylsäure mehr als 1 Mol.-Gew. Oxalsäure (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4954; **42**, 3295).

Kondensation von Glyoxylsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen durch konz. Schwefelsäure: Böt., *Ar.* **233**, 111. — Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absolutem Alkohol auf 120° bildet sich Diäthoxyessigsäureäthylester (PERKIN, *Chem. N.* **31**, 65; *B.* **8**, 188). Glyoxylsaures Kalium liefert mit überschüssigem Thiophenol in Gegenwart von Chlorwasserstoff Bisphenylthio-essigsäure $(C_6H_5\cdot S)_2CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 524) (OTTO, TRÖGER, *B.* **25**, 3426). — Glyoxylsäure kondensiert sich in alkalischer Flüssigkeit leicht mit 2 Mol. Acetophenon zu Diphenacylessigsäure (BOUGAULT, *C. r.* **148**, 1271). — Glyoxylsäure wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachfolgendem Destillieren teilweise zersetzt, während ein Teil der Glyoxylsäure unverändert übergeht (Böt., *Ch. Z.* **24**, 620; vgl. *Ar.* **232**, 69). Glyoxylsäure liefert beim Erhitzen mit Malonsäure und Pyridin Fumarsäure (DOEBNER, *B.* **34**, 53). Übergießt man trocknes Cyankalium mit Glyoxylsäure und kocht das Produkt mit Barytwasser, so entsteht Tartronsäure (Böt., *B.* **14**, 729). Bei der Einw. von Cyanwasserstoff und Salzsäure auf Glyoxylsäure in höherer Temperatur entstehen Glykolsäure und Kohlendioxyd (Böt., *A.* **198**, 209); beim längeren Stehen von Glyoxylsäure mit Blausäure und konz. Salzsäure in der Kälte entsteht außerdem Oxalsäure (Böt., *B.* **10**, 1084). Glyoxylsäure gibt beim Erwärmen mit Urethan die Verbindung $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ (HANTZSCH, *B.* **27**, 1249). Aus Glyoxylsäure und Harnstoff entsteht bei 100° Allantoin (Syst. No. 3774) (GRIMAUX, *C. r.* **83**, 63; *A. ch.* [5] **11**, 390). Beim Erwärmen wäßr. Glyoxylsäure mit Thioharnstoff bildet sich die Verbindung $CS<\begin{matrix}N{=}CH\\NH\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3588) (DOEBNER, GLASS, *A.* **317**, 151; vgl. BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 699). Reaktionen zwischen Glyoxylsäure und Guanidin: KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3604. Kondensation von Glyoxylsäure mit Brenztraubensäure: DOEBNER, *A.* **311**, 132. Erwärmt man mit Ammoniumcarbonat neutralisierte Glyoxylsäure mit Brenztraubensäure, so entsteht Acetylglykokoll (Syst. No. 364) (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2526). — Glyoxylsäure reagiert in wäßr. Lösung mit essigsaurem Anilin unter Bildung von anilglyoxylsaurem Anilin (Syst. No. 1652), dessen farblose Lösung in verdünnter Essigsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade einen orangefarbenen Niederschlag von Diaminostilbendicarbonsäure (Syst. No. 1908) liefert (HELLER, *A.* **332**, 255, 277; *B.* **41**, 4266; vgl.: PERKIN, DUPPA, *Soc.* **21**, 200; BÖTTINGER, *A.* **198**, 224). In einer wäßr. Lösung von Glyoxylsäure erzeugt Phenylhydrazin einen Niederschlag von Glyoxylsäure-phenylhydrazon $C_6H_5\cdot N_2H{:}CH\cdot CO_2H$ (charakteristisch) (Syst. No. 2048) (E. FISCHER, *B.* **17**, 577; ELBERS, *A.* **227**, 353). — Kondensation mit Chinolinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat zu einem Isocyaninfarbstoff: Höchster Farbw., D. R. P. 189942; *C.* **1907** II, 2011.

Zufuhr von Glyoxylsäure im Organismus führt zu reichlicher Ausscheidung von Oxalsäure und Allantoin im Harn (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 498; vgl. DAKIN, *C.* **1907** I, 1804; ADLER, *A. Pth.* **56**, 231). Glyoxylsaures Natrium wird durch ein in der Leber vorhandenes Enzym (Glyoxylase) zerstört (GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 217). Toxische Wirkung der Glyoxylsäure: ADLER, *A. Pth.* **56**, 213.

Nachweis: Glyoxylsäure gibt mit wäßr. Indollösung (1:1000) auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 494). Farbreaktionen mit mehreren Indolderivaten: GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 134; DAKIN, *C.* **1907**, I, 910. Die von EPPINGER angegebene Indolreaktion auf Glyoxylsäure geben auch andere Aldehyde (GR., *B. Ph. P.* **11**, 132) sowie die im Harn (namentlich der Pflanzenfresser) vorhandenen Nitrite (INADA, *B. Ph. P.* **7**, 473). Über die EPPINGERsche Indolprobe vgl. ferner: DAKIN, *C.* **1906** I, 1779; SCHLOSS, *B. Ph. P.* **8**, 445; ADLER, *A. Pth.* **56**, 208. — Die Lösung eines Proteins in wäßr. Glyoxylsäure oder glyoxylsäurehaltigem Eisessig gibt beim Zusatz von konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (HOPKINS, COLE, *C.* **1901** I, 797; BENEDICT, *C.* **1909** I, 1645; vgl. ADAMKIEWICZ, *B.* **8**, 161). — Nachweis von Glyoxylsäure mittels essigsauren Anilins: HELLER, *A.* **332**, 255 Anm. — Nachweis mittels Phenylhydrazins (vgl. oben): E. FISCHER, *B.* **17**, 577; JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 778. Zur Erkennung der Glyoxylsäure selbst in den verdünntesten Lösungen und neben anderen Säuren eignet sich die Reaktion mit Aminoguanidinsalzen, wodurch die Glyoxylsäure in Form der Verbindung $H_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$ abgeschieden wird (DOEBNER, GAERTNER, *A.* **315**, 8; vgl. DAKIN, *C.* **1906** I, 1779). Nachweis im Harn als Aminoguanidinderivat: GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 139. — Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1128.

Salze der Glyoxylsäure. $NH_4C_2HO_3$. Aus kleinen Prismen bestehende Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (DEBUS, *A.* **100**, 12; **110**, 327). — $NaC_2HO_3 + H_2O$. Rhombenähnliche Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (FISCHER, GEUTHER, *Z.* **1864**, 275; BÖTTINGER, *Ar.* **234**, 91). — $KC_2HO_3 + H_2O$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol als ein Öl gefällt, das nach einiger Zeit zu zerfließlichen Krystallen erstarrt (DEBUS, *A.* **100**, 12). — $HO\cdot CuC_2HO_3 + H_2O$. Grünes körniges Pulver; sehr wenig löslich in Essigsäure (F. G., *Z.* **1864**, 276). Hellblaues Pulver; unlöslich in Wasser, schwer

löslich in verdünnter Essigsäure (DEBUS, *Soc.* **85**, 1401; *A.* **338**, 356). — $AgC_2HO_3 + H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (DEBUS, *A.* **110**, 324; PERKIN, DUPPA, *Soc.* **21**, 199; *J.* **1868**, 525). — $Ca(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$. Existiert in 2 Modifikationen: Scheidet sich aus konz. Lösungen als gelatinöse Masse aus, die allmählich in harte Prismen übergeht (DEBUS, *A.* **100**, 9; *Soc.* **85**, 1391; vgl. FISCHER, GEUTHER, *Z.* **1864**, 275). Die Prismen lösen sich in 177 Tln. Wasser bei 8° und in ca. 40 Tln. Wasser bei 100° (DEBUS, *A.* **100**, 5; *Soc.* **85**, 1392). Verliert kein Wasser bei 120° (DEBUS, *Soc.* **85**, 1392; *A.* **338**, 338). Über die Einw. von Kalkwasser s. S. **595** unter den Eigenschaften der freien Säure. — Über ein basisches Calciumsalz vgl. DEBUS, *Soc.* **85**, 1395; *A.* **338**, 346. — Doppelsalz von glyoxylsaurem Calcium und glykolsaurem Calcium $2Ca(C_2HO_3)_2 + Ca(C_2H_3O_3)_2 + 6H_2O$. Undeutliche Krystalle. Die heiß gesättigte wäßr. Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer Gallerte (DEBUS, *A.* **100**, 9). — Doppelsalz von glyoxylsaurem Calcium und milchsaurem Calcium $Ca(C_2HO_3)_2 + Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallkrusten. Löslich in 185,5 Tln. Wasser bei 18,5° (DEBUS, *A.* **126**, 133). — $3Ca(C_2HO_3)_2 + 4NH_3$ (DEBUS, *A.* **126**, 139). — $3Ca(C_2HO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure (DEBUS, *A.* **126**, 136). — $Ba(C_2HO_3)_2 + 4H_2O$. Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser (DEBUS, *A.* **110**, 325); ziemlich schwer in kaltem Wasser; wird bei 105° wasserfrei (BÖTTINGER, *Ch. Z.* **24**, 620). — $HO\cdot ZnC_2HO_3 + H_2O$. Krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser; leicht in Essigsäure (DEBUS, *A.* **110**, 326; *Soc.* **85**, 1399; *A.* **338**, 354). — $HO\cdot PbC_2HO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Flockiger Niederschlag. Zersetzt sich teilweise in Oxalat und Glykolat (DEBUS, *Soc.* **85**, 1401; *A.* **338**, 356). — $HO\cdot MnC_2HO_3 + H_2O$. Fleischfarbene Körner. Leicht löslich in schwacher Essigsäure (DEBUS, *Soc.* **85**, 1400; *A.* **338**, 355).

Umwandlungsprodukte ungewisser Struktur aus Glyoxylsäure.

Verbindung $C_6H_{16}O_{14}N_6$. *B.* Aus Guanidin und Glyoxylsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Verbindungen (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3606). — Sechsseitige Prismen. F: 160° (Zers.).

Verbindung $C_9H_{23}O_{10}N_9$. *B.* Aus Guanidincarbonat und Glyoxylsäure in absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3606; vgl. DOEBNER, GAERTNER, *A.* **315**, 3). — Nadeln (aus mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser). F: 187° (K., G.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther; löslich in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge (D., G.).

Verbindung $C_{11}H_{31}O_{16}N_9$. *B.* Bei der Einw. von Guanidin auf Glyoxylsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Verbindungen (K., GR., *B.* **35**, 3606). — F: 125° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in warmem Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{32}O_{25}N_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen, wenn man Guanidin in Gegenwart von Alkohol mit Glyoxylsäure bis zur sauren Reaktion vermischt und auf dem Wasserbade erhitzt (K., GR., *B.* **35**, 3604). — Säulen (aus heißem Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser. — Reagiert in wäßr. Lösung neutral. Gibt mit NESSLERschem Reagens einen gelben Niederschlag. Reduziert ammoniakalische Silberoxydlösung stark. Pikrinsäure fällt aus der eingekochten wäßr. Lösung Guanidinpikrat.

Verbindung $C_{15}H_{24}O_{19}N_{12}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Guanidin in Gegenwart von Alkohol mit Glyoxylsäure bis zur sauren Reaktion vermischt und auf dem Wasserbade erhitzt (K., GR., *B.* **35**, 3605). Entsteht auch aus Guanidin und Glyoxylsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (K., GR.). — Krystalle (aus Wasser). F: 207°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Ammoniak.

Verbindung $C_4H_7O_2N_5 = HN{:}C\langle{NH\cdot CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \atop NH\cdot CO}$ (mit Bindung zwischen CH und CO) oder $OC\langle{NH\cdot CH\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH_2 \atop NH\cdot CO}$ (mit Bindung zwischen CH und CO) oder ${HO\cdot CH-NH-C({:}NH) \atop OC-NH-C({:}NH)}\rangle NH$ (mit Bindung zwischen CH und OC). *B.* Man übersättigt eine etwa 15%ige Lösung von Glyoxylsäure mit 2 Mol. Guanidincarbonat und kocht alsdann die Lösung 20 Minuten unter Rückfluß (DOEBNER, GAERTNER, *A.* **315**, 4). Entsteht (neben anderen Produkten), wenn man Guanidin in Gegenwart von Alkohol mit Glyoxylsäure bis zur sauren Reaktion vermischt und auf dem Wasserbade erhitzt (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3605). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 H_2O (D., G.). Wird bei 130° wasserfrei. Sublimiert beim Erhitzen auf etwa 300° (unter teilweiser Zersetzung), ohne vorher zu schmelzen (D., G.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, löslich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge (D., G.). — $C_4H_7O_2N_5 + HAuCl_4 + 2H_2O$. Tafelförmige gelbe Prismen, beträchtlich löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser (D., G.). — $C_4H_7O_2N_5 + HgCl_2$. Weiße Nadeln, etwas löslich in Wasser (D., G.). — $2C_4H_7O_2N_5 + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Krystalle (D., G.).

Funktionelle Derivate der Glyoxylsäure, welche lediglich durch Veränderung der Aldehydgruppe entstanden sind.

Diäthoxyessigsäure, Glyoxylsäure-diäthylacetal $C_6H_{12}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Perchloräthylen und alkoholischem Natriumäthylat entsteht bei 100—120° diäthoxyessigsaures Natrium, indem zunächst Dichloressigsäureäthylester gebildet wird, der durch überschüssiges Natriumäthylat in diäthoxyessigsaures Salz übergeht (FISCHER, GEUTHER, *Z.* **1864**, 270; *J.* **1864**, 316). Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absolutem Alkohol auf 120° bildet sich Diäthoxyessigsäureäthylester (PERKIN, *Chem. N.* **31**, 65; *B.* **8**, 188). Derselbe Ester entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol; man verseift mit alkoholischer Kalilauge (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1475). — *Darst.* Man löst im Wasserstoffstrom 10 Tle. Natrium in 90 Tln. absolutem Alkohol, gießt allmählich 18 Tle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang im Wasserbade, destilliert den Alkohol im Wasserstoffstrome ab und löst den Rückstand in Wasser; dann säuert man mit Salzsäure an, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockne und zieht das diäthoxyessigsaure Natrium mit kochendem absolutem Alkohol aus (SCHREIBER, *Z.* **1870**, 167; *J.* **1870**, 641). — Die freie Säure ist ölartig und leicht zersetzbar (F., G.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und Glyoxylsäure (F., G.). Durch Metallsalze nicht fällbar (F., G.). — $AgC_6H_{11}O_4$. Nadeln (aus Wasser). In Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich fast vollständig beim Kochen mit Wasser (P., K.). — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$. Amorphe zerfließliche Masse (F., G.).

Bis-[isobutyloxy]-essigsäure, Glyoxylsäure-diisobutylacetal $C_{10}H_{20}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Isobutylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von HCl in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1478). — $AgC_{10}H_{19}O_4$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Schwefligsäureadditionsprodukt der Glyoxylsäure $C_2H_4O_6S = HO_2S \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. — $Na_2C_2H_2O_6S$. *B.* Aus sirupöser Glyoxylsäure und konz. Natriumdisulfitlösung (DEBUS, *A.* **126**, 130). Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $CaC_2H_2O_6S + 1^1/_2H_2O$. *B.* Man leitet Schwefeldioxyd in eine wäßr. Suspension von glyoxylsaurem Calcium (DEBUS, *A.* **126**, 131). Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Chloressigsäure-sulfonsäure, „Sulfochloressigsäure" $C_2H_3O_5ClS = HO_3S \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 140—150°, neben Chlormethandisulfonsäure (Bd. II, S. 25) (ANDREASCH, *M.* **7**, 159, 171). Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Kaliumsulfitlösung erhält man neben anderen Stoffen das Kaliumsalz (RATHKE, *A.* **161**, 166). Bei der Oxydation von Pseudothiohydantoin (Syst. No. 4298) mit Kaliumchlorat und Salzsäure, neben der Verbindung $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (Syst. No. 330) (ANDREASCH, *M.* **7**, 166). — Hygroskopische Nadeln. — Wird von wäßr. Ammoniak bei 140—160° in Essigsäuresulfonsäure (Syst. No. 330) übergeführt; diese entsteht auch bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung (A.). Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit 1 Mol.-Gew. Brom und etwas Wasser auf 120° entsteht Chlorbrommethansulfonsäure (Bd. II, S. 26) (A.). Läßt sich durch Cinchonin in optisch aktive Komponenten zerlegen (PORCHER, *Bl.* [3] **27**, 440). — $(NH_4)_2C_2HO_5ClS$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (A.). — $K_2C_2HO_5ClS + 1^1/_2H_2O$. Glasglänzende Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei. In Wasser außerordentlich löslich (R.). — $Ag_2C_2HO_5ClS + {}^1/_2H_2O$. Kleine Prismen. Wird bei 100° wasserfrei. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (A.). — $BaC_2HO_5ClS + H_2O$. Krystallpulver. 1 Tl. löst sich bei 17,5° in 40,97 Tln. und bei 100° in 19,704 Tln. Wasser; unlöslich in Alkohol (A.).

„Aldehydammoniak" der Glyoxylsäure, 2-Amino-äthanol-(2)-säure-(1), Oxyamino-methan-carbonsäure, Aminoglykolsäure $C_2H_5O_3N = (H_2N)(HO)CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Glyoxylsäurelösung mit alkoholischem Ammoniak unter Kühlung entsteht ein weißes Pulver (aminoglykolsaures Ammonium ?), mit dessen wäßr. Lösung Chlorcalcium das Calciumsalz liefert (BÖTTINGER, *A.* **198**, 217). — $Ca(C_2H_4O_3N)_2$. Unlöslich in kaltem Wasser. Wird von heißem Wasser zersetzt.

Bis-[carbäthoxyamino]-essigsäure, Diurethanoessigsäure $C_8H_{14}O_6N_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 2 Mol.-Gew. Urethan mit 1 Mol.-Gew. Glyoxylsäure oder läßt die Mischung mit einigen Tropfen Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen (HANTZSCH, *B.* **27**, 1249). Durch Verseifen des (analog der freien Säure entstehenden) Äthylesters mittels wäßr. oder alkoholischer Kalilauge (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 52). — Nadeln mit 2 H_2O (aus siedendem Wasser) (S., CH.). Das Dihydrat schmilzt bei 159—160° (S., CH.). Wird bei 110—115° wasserfrei und schmilzt alsdann bei 165° (S., CH.). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol (H.; S., CH.).

Diureidoessigsäure, Allantoinsäure $C_4H_8O_4N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2—3-tägigem Stehen einer Lösung von Allantoin $\begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH \text{———} CO \\ NH\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3774) in Kalilauge (SCHLIEPER, *A.* 67, 231; MULDER, *A.* 159, 362; PONOMAREW, *B.* 11, 2155; ЖК. 11, 13; *Bl.* [2] 31, 70). Aus 1 g fein gepulverter Uroxansäure $(H_2N\cdot CO\cdot NH)_2C(CO_2H)_2$ (Syst. No. 292) mit 40 ccm 95%igem Methylalkohol bei 9-tägigem Schütteln, oder schneller beim Kochen (BEHREND, SCHULTZ, *A.* 365, 34). Allantoinsäureäthylester entsteht aus Glyoxylsäureäthylester und Harnstoff durch Einwirkung von Chlorwasserstoff (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* 143, 52). — *Darst.* 1 g feingepulvertes Allantoin wird in einer kalten Lösung von 0,8 g Kalihydrat in 0,8 g Wasser unter Zusatz von noch ca. 3 Tropfen Wasser gelöst und mit noch 0,2 g Kalihydrat versetzt; das abgeschiedene Salz wird in ca. 5 ccm kaltem Wasser gelöst und unter Eiskühlung vorsichtig mit überschüssiger Salzsäure versetzt (BE., SCHU.). — Nadeln. Sintert bei 168°, schmilzt unter Zersetzung bei 173° (BE., SCHU.). Zersetzt sich gegen 165° (SIMON, *C. r.* 138, 426). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (PO.; SI.) und den organischen Lösungsmitteln (SI.). Sehr wenig löslich in verdünnten Säuren (SI.). — Wird durch heißes Wasser in Glyoxylsäure und Harnstoff zerlegt; die gleiche Reaktion vollzieht sich auch in der Kälte, hauptsächlich in den übersättigten Lösungen der Säure und den Lösungen der Säure in Kaliumacetatlösung (SI.). Beim länger fortgesetzten Kochen von Allantoinsäure mit Wasser kann jedoch Allantoin erhalten werden (SI.); PONOMAREW (ЖК. 11, 15; *B.* 11, 2155) erhielt beim Kochen der wäßr. Lösung Allanturssäure $C_3H_4O_3N_2$ (s. bei Allantoin, Syst. No. 3774,) und Harnstoff.

$NH_4C_4H_7O_4N_4$. Krystallpulver (PO.). — $NaC_4H_7O_4N_4 + H_2O$. Nadeln. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (PO.). — $KC_4H_7O_4N_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung wird durch Alkohol gefällt (PO.). Reagiert neutral (PO.; MULDER, *A.* 159, 363). — $AgC_4H_7O_4N_4$. Krystallinischer Niederschlag (PO.). — $Ba(C_4H_7O_4N_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch; wird bei 120° wasserfrei; leicht löslich in Wasser (PO.). — $Pb(C_4H_7O_4N_4)_2 + H_2O$. Nädelchen. Verliert bei 100° das Wasser (M.; PO.; BE., SCHU.).

Äthanoximsäure, Oximinoessigsäure, Isonitrosoessigsäure, Glyoxylsäure-oxim $C_2H_3O_3N = HO\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzer Einw. von roher Glyoxylsäure (aus Dibromessigsäure) auf Hydroxylaminhydrochlorid (CRAMER, *B.* 25, 714). Entsteht neben $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$ (s. u.) bei 8—12-stündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid und 4 Mol.-Gew. Ätzkali in wäßr. Lösung auf 55° (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 295). Der Äthylester entsteht aus Acetessigester und Bleikammerkrystallen, gelöst in konz. Schwefelsäure; man verseift durch verdünnte kalte Kalilauge (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 31, 677). — *Darst.* Durch 6-stündiges Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure (oder Dibromessigsäure) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Mol.-Gew. Ätzkali in wäßr. Lösung auf 60° (H., WI.). — Nadeln (aus Alkohol) (CR.); Prismen (aus Äther + Petroläther) (B., WA.). Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit $1H_2O$ (INGLIS, KNIGHT, *Soc.* 93, 1596). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 70°, wasserfrei unter Zersetzung bei 140—141° (I., K.), 137—138° (CR.), 138° (H., WI.), 143—144° (B., WA.). Fast unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther (CR.). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* 89, 971. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,995 \times 10^{-3}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 6), $0,96 \times 10^{-3}$ (I., K.). — Zerfällt beim Schmelzen teilweise in Cyanwasserstoff, Kohlendioxyd und Wasser (CR.; H., WI.). Die Lösung wird durch Ferrichlorid rot gefärbt (H., WI.). — $Ba(C_2H_2O_3N)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus heißem Wasser) (H., WI.).

Glyoxylsäurederivat der Hydroxylamin-O-essigsäure, „Oximinoessigacetsäure" $C_4H_5O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8—10-stündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Oximinoessigsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und 3 Mol.-Gew. Kalilauge auf 40° (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 298). Entsteht neben Äthanoximsäure bei 16-stündigem Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr. Lösung und so viel Kalilauge, als zur Neutralisation der Chloressigsäure und der entstehenden Salzsäure nötig ist, auf 40—45° (H., W.). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 181° unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, weniger leicht in Äther, kaum löslich in Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) auf 100° entsteht Glykokoll. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Glykolsäure, Blausäure und Kohlendioxyd. Zerfällt mit konz. Salzsäure erst bei 140° in Glykolsäure, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlendioxyd. — $(NH_4)_2C_4H_3O_5N$. Krystallinisch. — $Ag_2C_4H_3O_5N$. Krystallinisch. — $BaC_4H_3O_5N + H_2O$. Nadeln.

Hydraziessigsäure $C_2H_4O_2N_2 = \begin{matrix} HN \\ HN \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 3641.

Glyoxylsäurederivat der Oxalhydrazidsäure $C_4H_4O_5N_2 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrazindicarbonsäure $HO_2C\cdot C{<}^{N\cdot N}_{N:N}{>}C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 4173) beim Digerieren mit Wasser bei 25—30° (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 1179, 1186). Das saure Hydrazinsalz entsteht beim kurzen Aufkochen von Tetrazindicarbonsäure mit Wasser (C., D., M., *B.* **40**, 1178, 1185; vgl. HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **33**, 3681) sowie aus Oxalhydrazidsäure, Glyoxylsäure und Hydrazin in wäßr. Lösung (C., D., M., *B.* **40**, 1180, 1189). — Die freie Säure ist leicht löslich in Wasser. — Beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure tritt Spaltung ein in Hydrazin, Oxalsäure und Glyoxylsäure (C., D., M., *B.* **40**, 1186). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid einen Monomethylester (s. u.) (C., D., M., *B.* **40**, 1190; vgl. H., L.). Gibt mit Benzaldehyd Benzal-oxalhydrazidsäure $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (C., D., M., *B.* **40**, 1179). — Saures Hydrazinsalz $C_4H_4O_5N_2 + N_2H_4$. Weiße Nädelchen (aus siedendem Wasser). Sintert bei 190°, schmilzt bei 243° unter Zersetzung (C., D., M., *B.* **40**, 1185; vgl. H., L.). Reduziert in der Wärme rasch FEHLINGsche Lösung (H., L.). — Silbersalz. Lichtbeständiger Niederschlag (H., L.; C., D., M.).

Glyoxylsäurederivat des Oxalhydrazidsäuremethylesters $C_5H_6O_5N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Silbersalz des Glyoxylsäurederivates der Oxalhydrazidsäure und Methyljodid in Benzol (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 1190). — Krystallinisch. F: 117°. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion.

Glyoxylsäure-semicarbazon $C_3H_5O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glyoxylsäure und Semicarbazid (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 682). Durch Erhitzen des Semicarbazidderivats des Chloralhydrats $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ mit Wasser (KLING, *C. r.* **148**, 569; *Bl.* [4] **5**, 413). — Krystallkörner (aus 30—40%iger Ameisensäure). F: 240° (Zers.) (B., W.), 235—236° (Zers.) (K.). Zersetzt sich bei 258° (Hg-Bad) (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 907). Fast unlöslich in den üblichen organischen Solvenzien (B., W.).

Aminoguanidinderivat der Glyoxylsäure, Glyoxylsäure-guanylhydrazon $C_3H_6O_2N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus den Salzen des Chloral-guanylhydrazons $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot CCl_3$ (S. 118) durch Kochen in wäßr. Lösung (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 279). Aus äquimolekularen Mengen Glyoxylsäure und essigsaurem Aminoguanidin in wäßr. Lösung (DOEBNER, GAERTNER, *A.* **315**, 7; **317**, 157; DAKIN, *Journal of Biological Chemistry* **1**, 274; *C.* **1906** I, 1779). — *Darst.* Äquimolekulare Mengen salzsaures Aminoguanidin und Chloralhydrat werden in konz. wäßr. Lösung eine Stunde am Rückflußkühler gekocht; nachdem man noch etwas eingedampft hat, fällt man das Glyoxylsäure-guanylhydrazon durch überschüssiges Natriumacetat heiß aus, löst in Salzsäure und fällt wiederum aus (TH., DR.). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O in Nadeln (TH., DR.; DOE., G., DA.). Verliert nach THIELE und DRALLE (*A.* **302**, 280) bei 100° noch nichts an Gewicht und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Schmilzt unter Zersetzung je nach der Geschwindigkeit der Erhitzung zwischen 150° und 157° (TH., DR.), bei 161° (DOE., G.), 155° (DA.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak (TH., DR.; DOE., G.; DA.). Aus der alkalischen Lösung durch Kohlendioxyd (Th., DR.) sowie durch Essigsäure (DOE., G.) fällbar. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine Base $C_3H_6ON_4$ (TH., DR.).

Die Salze des Glyoxylsäure-guanylhydrazons mit Säuren werden durch Wasser leicht zersetzt (TH., DR.). — $C_3H_6O_2N_4 + HCl + H_2O$. Weiße verfilzte Nadeln. Schwer löslich in konzentrierter, leicht in verdünnter Salzsäure; schmilzt unter Zersetzung bei 197° (TH., DR.). — $C_3H_6O_2N_4 + HNO_3 + H_2O$. Schmilzt bei 182° unter Verpuffung (TH., DR.). — $2C_3H_6O_2N_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Blättchen (aus verdünnter Schwefelsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 136—137° (TH., DR.). — $AgC_3H_5O_2N_4 + H_2O$. Weißer Niederschlag. Wird beim Trocknen wasserfrei, verpufft beim Erhitzen (TH., DR.). — $Ca(C_3H_5O_2N_4)_2 + 2H_2O$. Farblose Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei 115° (TH., DR.). — $Ba(C_3H_5O_2N_4)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei 100° (TH., DR.).

Hydroxymercuri-chloressigsäure $C_2H_3O_3ClHg = HO\cdot Hg\cdot CHCl\cdot CO_2H$. — Verbindung $C_2HO_2Cl_3K_2Hg = ClHg\cdot CHCl\cdot CO_2K + KCl$. *B.* Entsteht beim Kochen von monochloressigsaurem Kalium mit Quecksilberoxyd und Wasser (K. A. HOFMANN, *B.* **32**, 871, 880). — Farblose verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Verdünnte Salzsäure löst zu Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Glykolsäure. Natronlauge bildet Natriumglykolat unter Abscheidung von Quecksilberoxyd.

Funktionelle Derivate der Glyoxylsäure, welche durch Veränderung der Carboxylgruppe (bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Aldehydgruppe) entstanden sind.

Glyoxylsäuremethylester $C_3H_4O_3 = OHC\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Fumarsäuredimethylester mit Ozon bei Gegenwart von Wasser (HARRIES, *B.* **36**, 1936).

Durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäuredimethylester (H. MEYER, *B.* **37**, 3592; KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; *C.* **1905** II, 1699). — Farblose Blättchen. F: 53°. Sehr flüchtig. Sehr leicht löslich. Riecht nach geräuchertem Fleisch.

Oximinoessigsäuremethylester, Isonitrosoessigsäuremethylester, Glyoxylsäuremethylester-oxim $C_3H_5O_3N = HO\cdot N{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester und Bleikammerkrystallen, gelöst in konz. Schwefelsäure (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 678). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 55°. Kp_{25}: ca. 100°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Glyoxylsäuremethylester-guanylhydrazon $C_4H_8O_2N_4 = H_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Glyoxylsäure-guanylhydrazon (S. 600) und methylalkoholischer Salzsäure (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 282, 283). — F: 187—188° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Wird durch kochendes Wasser verseift. — $C_4H_8O_2N_4 + HCl + {}^1/_2 H_2O$. Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 106—108°, wasserfrei bei 110°. Zersetzt sich bei 160°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Natronlauge, Sodalösung sowie Natriumacetatlösung verseifen schon in der Kälte.

Glyoxylsäureäthylester $C_4H_6O_3 = OHC\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichloressigsäureäthylester durch Erhitzen mit Kaliumfluorid in alkoholischer Lösung (SWARTS, *C.* **1903** I, 14). Durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäurediäthylester (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 904). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Suspension des glyoxylsauren Kaliums (S., CH., *C. r.* **142**, 932). — *Darst.* Man reduziert Oxalsäurediäthylester mit Natriumamalgam in Alkohol, fraktioniert aus dem Reaktionsprodukt das Alkoholat $HO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) heraus und behandelt es mit P_2O_5 (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4953; BAYER & Co., D. R. P. 201895, *C.* **1908** II, 1394). — Flüssig. Kp: 130° (T.). Zuerst dünnflüssig, nimmt bald Sirupkonsistenz an (infolge von Polymerisation?) (T.). Ist in verdünnter wäßr. Lösung in der Hitze beständig (S., CH., *C. r.* **142**, 932). — Wäßr. Ammoniak erzeugt einen anfangs weißen Niederschlag, der sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch gelb, orange, dann rot und schließlich blauschwarz färbt, während die Flüssigkeit gleichzeitig eine dunkelrote Farbe annimmt (S., CH., *C. r.* **142**, 930). Kondensiert sich unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid mit Malonester zu Äthylentricarbonsäureester (T.). Kondensiert sich mit Urethan, bezw. Harnstoff unter dem Einfluß von HCl zu Diurethanoessigsäureäthylester, bezw. Allantoinsäureäthylester (S., CH., *C. r.* **143**, 51).

Verbindung $C_4H_9O_4N_3$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak oder Ammoncarbonat auf Glyoxylsäureäthylester (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **142**, 930). — Schwarze Masse. Unlöslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, löslich in Ammoniak, Ätzalkalien, Alkalicarbonaten und konz. Mineralsäuren mit violettroter bis schwarzer Farbe. — Die wäßr. Lösung wird durch Erdalkalisalze und Silbernitrat gefällt. Die Lösung in Kalilauge entfärbt sich allmählich unter völliger Abspaltung des Stickstoffs. Die wäßr. Lösung färbt Baumwolle und Leinen violettblau, aber nicht lichtecht.

Oxy-äthoxy-essigsäure-äthylester, Glyoxylsäureäthylester-äthylalkoholat $C_6H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht bei der Reduktion des Oxalsäurediäthylesters als Hauptprodukt (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4944, 4952). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 136° bis 138°. Ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig; wird beim Erhitzen dünnflüssiger und riecht dann sehr stechend. Mit Alkohol und Äther mischbar, nicht mit Wasser, in dem es aber ziemlich leicht löslich ist. — Zeigt die Reaktionen eines Aldehyds. Geht beim Erwärmen mit schwacher alkoholischer Chlorwasserstoffsäure in den Diäthoxyessigsäureäthylester (s. u.) über. Wird durch Phosphorpentoxyd in Glyoxylsäureäthylester übergeführt.

Diäthoxyessigsäureäthylester, Glyoxylsäureäthylester-diäthylacetal $C_8H_{16}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus diäthoxyessigsaurem Natrium und Äthyljodid bei 100—130° (SCHREIBER, *Z.* **1870**, 167; *J.* **1870**, 642). Aus diäthoxyessigsaurem Natrium und alkoholischer Salzsäure beim Stehen (WOHL, LANGE, *B.* **41**, 3612). Durch Einw. von Natriumäthylat auf Chlor-äthoxy-essigsäurechlorid (S. 603) (FOSTER, *Am. Soc.* **31**, 600). Durch Einw. von alkoholischer 4n-Salzsäure auf das Calciumsalz der Glyoxylsäure (W., L.). — *Darst.* Aus dem primär bei der Reduktion des Oxalesters entstehenden Oxy-äthoxy-essigsäure-äthylester (s. o.) durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4944, 4949). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp: 199° (T.), 199,2° (SCH.); Kp_{10-12}: 75—77° (W., L.). D^{18}: 0,994 (SCH.).

Bis-[carbäthoxyamino]-essigsäure-äthylester, Diurethanoessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_6N_2 = (C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Urethan, Glyoxylsäureäthylester und Chlorwasserstoff (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 51). — Prismen (aus Alkohol). F: 143°. Destilliert unter vermindertem Druck. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und siedendem Wasser. — Wird durch konz. wäßr. Ammoniak in das Diurethanoessigsäureamid verwandelt, durch wäßr. und alkoholische Kalilauge zur entsprechenden freien Säure verseift.

Diureidoessigsäureäthylester, Allantoinsäureäthylester $C_6H_{12}O_4N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glyoxylsäureäthylester, Harnstoff und Chlorwasserstoff (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 52). — Nadeln (aus siedendem Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 200°, ohne zu schmelzen. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Geht unter dem Einfluß von Ammoniak, wäßr. und alkoholischer Kalilauge in Allantoin (Syst. No. 3774) über. Spaltet beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser sehr leicht Glyoxylsäureäthylester ab.

Oximinoessigsäureäthylester, Isonitrosoessigsäureäthylester, Glyoxylsäureäthylester-oxim $C_4H_7O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus oximinoessigsaurem Silber beim Erwärmen mit Äthyljodid (CRAMER, *B.* **25**, 716). Aus Glyoxylsäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 906). Aus Acetessigsäureäthylester und Bleikammerkrystallen, gelöst in konz. Schwefelsäure (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 676). — Zerfließliche weiße Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 35° (B., W.; S., CH.). Kp_{12}: 110—111°; Kp_{15}: 115° (S., CH.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (B., W.; S., CH.). Löst sich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe (B., W.). — Wird von Kalilauge verseift zu Oximinoessigsäure (B., W.). Liefert beim Auflösen in Essigsäureanhydrid unter Wasseraustritt Cyanameisensäureäthylester (B., W.). Liefert bei der Einw. von N_2O_4-Dämpfen Nitrooximinoessigsäureäthylester (Bd. II, S. 558) und dessen Zersetzungsprodukt, den Furoxandicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 4645) (B., W., *Bl.* [3] **31**, 679). Liefert bei der Einw. von N_2O_3-Dämpfen eine geringe Menge eines aldehydartigen Körpers (Glyoxylsäureäthylester ?) und Nitrooximinoessigsäureäthylester bezw. Furoxandicarbonsäurediäthylester (B., W., *Bl.* [3] **31**, 680). Der Furoxandicarbonsäureester bildet sich auch beim Übergießen von Oximinoessigsäureäthylester mit rauchender Salpetersäure (CR.).

$NaC_4H_6O_3N$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (B., W.).

Nitroessigsäureäthylester $C_4H_7O_4N$, in der aci-Form $HO_2N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, s. Bd. II, S. 225—226.

Glyoxylsäureäthylester-semicarbazon $C_5H_9O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glyoxylsäureäthylester und salzsaurem Semicarbazid (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 907). — Schmilzt im Quecksilberbad bei 228° unter Zersetzung. In fast allen organischen Lösungsmitteln anscheinend unlöslich, löslich in siedendem Wasser unter beginnender Verseifung.

Azin des Glyoxylsäureäthylesters (?), **Bis-[carbäthoxyformal]-hydrazin** (?), **Azimethylendicarbonsäurediäthylester** (?) $C_8H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diazoessigsäureäthylester aus Aminoessigsäureäthylester, Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564). — Hellgelbe Flüssigkeit von intensivem Blausäuregeruch. Kp_{12}: 42°. Unlöslich in Wasser. — Beim Eindampfen mit saurer Silbernitratlösung entstehen AgCN und CO_2. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, sowie alkalische Kupfer- und Sublimatlösung.

Hydroxymercuri-nitro-essigsäure-äthylester $C_4H_7O_5NHg = HO\cdot Hg\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Inneres Salz der aci-Form, Mercuri-aci-nitro-essigsäureäthylester-Anhydrid $C_4H_5O_4NHg = O\!<\!{ON \atop Hg}\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ammonium-aci-nitroessigester und Quecksilberchlorid (SCHOLL, NYBERG, *B.* **39**, 1957). — Weißer krystallinischer Niederschlag. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Bei der Einw. von Brom-Bromkalium entsteht Dibromnitroessigsäureäthylester.

Glyoxylsäureisobutylester $C_6H_{10}O_3 = OHC\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von N_2O_3 auf Oximinoessigsäureisobutylester, neben Nitrooximinoessigsäureisobutylester (Bd. II, S. 558) bezw. dessen Zersetzungsprodukt Furoxandicarbonsäurediisobutylester (Syst. No. 4645) (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 681). — Gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{15}: 75—80°. — Verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu einer farblosen dicklichen Flüssigkeit. Reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlösung.

Bis-[isobutyloxy]-essigsäure-isobutylester $C_{14}H_{28}O_4 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]_2CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von HCN in Isobutylalkohol (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1478). — Öl. Siedet gegen 250°. Nicht rein erhalten.

Oximinoessigsäureisobutylester, Isonitrosoessigsäureisobutylester, Glyoxylsäureisobutylester-oxim $C_6H_{11}O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetessigsäureisobutylester und Bleikammerkrystallen, gelöst in konz. Schwefelsäure (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 678). — Dicke, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Kp_{10}: 117—118°. D_4^0: 1,082. Fast unlöslich in Wasser, löslich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert

bei der Einw. von N_2O_3-Dämpfen ein Gemisch von Glyoxylsäureisobutylester und Nitrooximinoessigsäureisobutylester (Bd. II, S. 558) bezw. dessen Zersetzungsprodukt Furoxandicarbonsäurediisobutylester (Syst. No. 4645).

Glyoxylsäureisobutylester-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 214—215° (B., W., *Bl.* [3] **31**, 681).

Chlor-äthoxy-essigsäurechlorid, Äthoxychloracetylchlorid $C_4H_6O_2Cl_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CHCl\cdot COCl$. *B.* Entsteht neben Phosgen und Ameisensäureäthylester aus Äthyl-[β.β-dichlor-vinyl]-äther (Bd. I, S. 434) beim Durchleiten von Sauerstoff (Foster, *Am. Soc.* **31**, 599). — Farblose rauchende Flüssigkeit. Kp_{11}: 53—54°; siedet unter Atmosphärendruck gegen 150°. D_4^{19}: 1,2639. — Geht bei Einw. von Natriumäthylat in Diäthoxyessigsäureäthylester über.

Chloressigsäuresulfonsäure-dichlorid, Chlorid der „Sulfochloressigsäure" $C_2HO_3Cl_3S = ClSO_2\cdot CHCl\cdot COCl$. *B.* Aus Phosphorpentachlorid und essigsäuresulfonsaurem Natrium (Siemens, *B.* **6**, 659). — Flüssig. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglykolsäure (S. 244) reduziert. Zerfällt mit Wasser in Essigsäuresulfonsäure, Trichlormethansulfochlorid, Kohlensäure und Chlorwasserstoff. — Es ist aber fraglich, ob das sogenannte Chlorid der Sulfochloressigsäure einheitlich ist.

Chlordisulfoacetaldehyd-schwefligsäure $C_2H_5O_{10}ClS_3 = (HO_3S)(HO)CH\cdot CCl(SO_3H)_2$. — Doppelsalz von chlorsulfoacetaldehydschwefligsaurem Kalium und chlordisulfoacetaldehydschwefligsaurem Kalium $C_6H_{22}O_{31}Cl_3S_7K_7 = 2\,[(KO_3S)(HO)CH\cdot CHCl\cdot SO_3K] + (KO_3S)(HO)CH\cdot CCl(SO_3K)_2 + 7H_2O$. *B.* Entsteht neben disulfoacetaldehydschwefligsaurem Kalium $(KO_3S)(HO)CH\cdot CH(SO_3K)_2 + H_2O$ (Bd. I, S. 761) bei der Einw. von Kaliumsulfit auf Chloralhydrat in konz. wäßr. Lösung bei 80° (Rathke, *A.* **161**, 154, 162). — Krystalle.

2-Brom-äthanal-(1)-disulfonsäure-(2.2), Bromdisulfoacetaldehyd, Bromacetaldehyddisulfonsäure $C_2H_3O_7BrS_2 = OHC\cdot CBr(SO_3H)_2$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen des Bariumsalzes der Säure $(HO_3S)(HO)CH\cdot CBr(SO_3H)_2$ (s. u.) mit Wasser (Kohler, *Am.* **21**, 366). Das Kaliumsalz entsteht aus disulfoacetaldehydschwefligsaurem Kalium $(KO_3S)(HO)CH\cdot CH(SO_3K)_2 + H_2O$ (Bd. I, S. 761) und Brom in der Wärme (Rathke, *A.* **161**, 160). — Kaliumsalz $K_2C_2HO_7BrS_2$. Nadeln. Geht beim Aufkochen mit Kaliumsulfit wieder in disulfoacetaldehydschwefligsaures Kalium über. Zerfällt beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung in Formiat und brommethandisulfonsaures Kalium (Bd. II, S. 26). — $BaC_2HO_7BrS_2 + 2H_2O$ (K.).

Bromdisulfoacetaldehyd-schwefligsäure $C_2H_5O_{10}BrS_3 = (HO_3S)(HO)CH\cdot CBr(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen des Bariumsalzes der 1-Brom-äthensulfonsäure-(1) (Bd. I, S. 724) mit überschüssiger Schwefelsäure auf 125° (Kohler, *Am.* **21**, 365). — $Ba_3(C_2H_2O_{10}BrS_3)_2 + 4H_2O$. Glänzende Platten. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bariumsulfit und das Bariumsalz der Bromacetaldehyddisulfonsäure (s. o.).

Äthanalamid, Glyoxylsäureamid $C_2H_3O_2N = OHC\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxamid durch elektrolytische Reduktion (Kinzlberger & Co., D. R. P. 163842; *C.* **1905** II, 1699). Bei der Spaltung des Azins $H_2N\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot N{:}CH\cdot CO\cdot NH_2$ (S. 605) durch Säuren (Curtius, Darapsky, Müller, *B.* **39**, 3429, 3430). — Wurde als Phenylhydrazon (F: 179—180°) charakterisiert.

Glyoxylsäureureid $C_3H_4O_3N_2 = OHC\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Umwandlungsprodukten der Harnsäure, Syst. No. 4156.

Allantursäure $C_3H_4O_3N_2 = OC\Big\langle\begin{matrix}NH-CH\cdot OH\\ \quad\;\;\; | \\ NH-CO\end{matrix}$ (?) s. bei Allantoin, Syst. No. 3774.

Diäthoxyessigsäureamid $C_6H_{13}O_3N = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthoxyessigsäureäthylester (S. 601), konz. Ammoniak und absolutem Alkohol in der Kälte (Schreiber, *Z.* **1870**, 168; *J.* **1870**, 642). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Äthylalkohol und Cyanwasserstoff und längeres Stehenlassen des Reaktionsproduktes (Pinner, Klein, *B.* **11**, 1476). — Tafeln. F: 76,5° (Sch.); 81—82° (P., K.). Flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur (Sch.). Sublimiert etwas oberhalb 100° unzersetzt in Nadeln (Sch.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Sch.). — Wird von starken Säuren in Ammoniak und Diäthoxyessigsäure (S. 598) zerlegt (Sch.).

Bis-[isobutyloxy]-essigsäureamid $C_{10}H_{21}O_3N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Bis-[isobutyloxy]-essigsäure-isobutylester (S. 602) und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1479). — Krystallinisch. F: 42—45°. Löslich in Äther.

Bis-[carbäthoxyamino]-essigsäure-amid, Diurethano-essigsäure-amid $C_8H_{15}O_5N_3 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diurethanoessigsäureäthylester (S. 601) und wäßr. konz. Ammoniak in der Kälte (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 52). — F: 190°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

Äthanamid-(1)-oxim-(2), Oxim des Glyoxylsäureamids, Oximinoessigsäureamid, Isonitrosoacetamid $C_2H_4O_2N_2 = HO \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Existiert in zwei Modifikationen; zur Konstitution vgl. RATZ, *M.* **26**, 1510, 1512.

a) *α-Oxim* $C_2H_4O_2N_2 = HO \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben dem β-Oxim durch Erhitzen von Äthyläther-aci-nitroessigsäureamid (s. u.) in Lösungsmitteln, wie Wasser, Aceton, Alkohol; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester (RATZ, *M.* **26**, 1499). Aus Oximinoessigsäureäthylester (S. 602) und alkoholischem (R., *M.* **26**, 1505) oder wäßr. (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 906) Ammoniak. Aus der Silberverbindung des β-Oxims und verdünnter Salzsäure (R., *M.* **26**, 1514). — Farblose Nädelchen (aus Essigester oder Aceton) (R.). Blättchen (aus Wasser) (S., CH.). Zersetzt sich bei 126° (S., CH.), 129° (R.). Leicht löslich in Wasser (R.; S., CH.), Methylalkohol und Äthylalkohol, schwieriger in Essigester und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (R.). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer (R.). — Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Blausäure, Ammoniak, Kohlensäure und Wasser (R.). Mit konz. Salzsäure bei 100° entstehen Formaldehyd, Hydroxylamin, Kohlensäure und Ammoniak (R.). Gibt mit Kaliumpermanganat in eiskalter schwefelsaurer Lösung ein Oxydationsprodukt $(C_4H_6O_4N_4)_x$ (s. u.) (R.). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid in alkoholischer Lösung einen Methyläther (s. u.) (R.). — $AgC_2H_3O_2N_2$. Farblose Nadeln (R.). — $2C_2H_4O_2N_2 + AgNO_3$. Nadeln (R.; vgl. S., CH.).

Methyläther $C_3H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-Oxims und Methyljodid in absolutem Methylalkohol oder Äthylalkohol (RATZ, *M.* **26**, 1507). — Nadeln. F: 137,5—138,5°. Leicht löslich in Aceton und Methylalkohol; löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol; unlöslich in Ligroin.

Äthyläther $C_4H_8O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (RATZ, M. **26**, 1507). — Nadeln. F: 125—125,5°. Leicht löslich in Aceton und Methylalkohol; unlöslich in Ligroin.

Propyläther $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (RATZ, *M.* **26**, 1508). — Nadeln. F: 99,5°. Leicht löslich in Aceton und Methylalkohol.

Isoamyläther $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (RATZ, *M.* **26**, 1508). — Schuppen. F: 96°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aceton und Methylalkohol, ziemlich in heißem Ligroin.

b) *β-Oxim* $C_2H_4O_2N_2 = HO \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Entsteht neben dem α-Oxim durch Erhitzen von Äthyläther-aci-nitroessigsäureamid (s. u.) in Wasser, Alkohol, Aceton oder anderen indifferenten Lösungsmitteln; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester (RATZ, *M.* **26**, 1499). — Halbkugelige Drusen. F: 119—120° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger löslich in Alkohol, sonst sehr wenig löslich. — Die wäßr. Lösung wird durch Alkalien gelb gefärbt. Gibt mit Kaliumpermanganat in eiskalter schwefelsaurer Lösung ein Oxydationsprodukt $(C_4H_6O_4N_4)_x$ (s. u.). — Silberverbindung. *B.* Aus der alkalischen Lösung des Oxims und Silbernitrat. Amorphe gelbe explosive Masse. Gibt mit verdünnter Salzsäure das α-Oxim.

Verbindung $(C_4H_6O_4N_4)_x$ (vielleicht $H_2N \cdot CO \cdot CH(NO) \cdot CH(NO) \cdot CO \cdot NH_2$ oder $H_2N \cdot CO \cdot CH:N \cdot O \cdot O \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$). *B.* Aus dem α- oder β-Oxim des Glyoxylsäureamids mit Kaliumpermanganat in eiskalter schwefelsaurer Lösung (RATZ, *M.* **26**, 1515). — Weißes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 118—122°. Unlöslich in indifferenten Mitteln. Leicht löslich in Alkalien. Fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern nicht wieder aus. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion.

Diamid der „Oximinoessigacetsäure" $C_4H_7O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Esterifizieren der „Oximinoessigacetsäure" (S. 599) mit Alkohol und Chlorwasserstoff und Behandeln des Esters mit Ammoniak (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 302). — Blättchen. F: 214° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

Nitroessigsäureamid $C_2H_4O_3N_2$, in der aci-Form $HO_2N:CH \cdot CO \cdot NH_2$, s. Bd. II, S. 226.

Methyläther-aci-nitroessigsäure-amid $C_3H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot O_2N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Nitroessigsäureamids, suspendiert in Methylalkohol, und Methyljodid (RATZ, *M.* **25**, 730; **26**, 1492). — Gelbliche krystallinische Masse. F: 112° (Zers.). Schwer

löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. Sehr beständig und indifferent. Reizt lebhaft zum Niesen.

Äthyläther-aci-nitroessigsäure-amid $C_4H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Nitroessigsäureamids und Äthyljodid in Aceton bei ca. 5° (RATZ, *M.* **26**, 1492). — Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 114° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Essigester und Aceton; löslich in 38 Volumteilen absoluten Alkohols bei 17°, in 120 Volumteilen bei —5°; schwerer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in Benzol und Äther. — Beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Aceton oder einem andern indifferenten Solvens erfolgt Zersetzung unter Bildung von Acetaldehyd sowie dem α- und β-Oxim des Glyoxylsäureamids (S. 604). Reizt zum Niesen.

Propyläther-aci-nitroessigsäure-amid $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Nitroessigsäureamids und Propyljodid in absolutem Methylalkohol (RATZ, *M.* **26**, 1498). — Farblose Nadeln (aus heißem Äther). Zersetzt sich bei 107°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol; löslich in Methylalkohol und Chloroform; schwer in kaltem Wasser und Äther; sehr schwer in Benzol; unlöslich in Ligroin.

Isoamyläther-aci-nitroessigsäure-amid $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Nitroessigsäureamids und Isoamyljodid in absolutem Methylalkohol (RATZ, *M.* **26**, 1498). — Farblose Schuppen (aus Äther). Schmilzt bei 100° bis 101° unter schwacher Zersetzung. Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Alkohol, Chloroform; ziemlich leicht in heißem Äther und Benzol; etwas in heißem Ligroin; fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxamidsäurehydrazid-derivat des Glyoxylsäureamids $C_4H_6O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 1.2.4 5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (Syst. No. 4173) mit Wasser bis zur völligen Entfärbung (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **39**, 3432). — Hellgelbe feinkrystallinische Verbindung. Färbt sich gegen 270° braun und schmilzt noch nicht bei 300°. — Wird durch verdünnte Säuren in Oxamidsäurehydrazid und Glyoxylsäure gespalten.

Semicarbazon des Glyoxylsäureamids $C_3H_6O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Semicarbazons des Glyoxylsäureäthylesters mit wäßr. Ammoniak (SIMON, CHAVANNE, *C. r.* **143**, 906). — Krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 217—218°.

Azin des Glyoxylsäureamids $C_4H_6O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von C.N-Dihydro-tetrazindicarbonsäurediamid (Syst. No. 4173) mit Wasser auf 60—70° bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **39**, 3429). — Prismen. Unlöslich in Alkohol und Äther; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser. — Wird durch Säuren leicht in Hydrazin und Glyoxylsäureamid gespalten. Beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen Oxalsäure und Ammoniak.

[Acetyloximino]-essigsäurenitril, Cyanformaldoxim-acetat, Glyoxylsäurenitriloximacetat $C_4H_4O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CN$. *B.* Beim Schmelzen des Diacetats der labilen Dioximinopropionsäure (Syst. No. 287) oder beim Erhitzen der stabilen Dioximinopropionsäure (Syst. No. 287) mit Essigsäureanhydrid (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 908, 912). — Nadeln. F: 46° (Sö.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (Sö.). Flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur (Sö.). — Wird von alkalischen Flüssigkeiten leicht zersetzt (Sö.). Gibt mit Hydroxylamin in wäßr. Lösung Acetyloximinoäthenylamidoxim $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ (S. 606) (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* **40**, 1640).

N.N'.N''-Triacetyl-iminoacetamidin, „Triacetylglyoxylimidin" $C_8H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben viel Methenyltrisacetamid (Bd. II, S. 180—181) beim Kochen von salzsaurem Formamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **17**, 172; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 95). — Glasglänzende, krustenförmig vereinigte Prismen. F: 224°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Chloräthandioxim, Chlor-oximino-acetaldoxim, Oximinoessigsäure-chloridoxim, Chlorglyoxim $C_2H_3O_2N_2Cl = HO \cdot N:CH \cdot CCl:N \cdot OH$. Tritt in zwei raumisomeren Formen auf.

a) ***Alkalistabiles Chlorglyoxim, „Chloramphiglyoxim"*** $C_2H_3O_2N_2Cl = \begin{matrix} HC\text{———}CCl \\ \ddot{N}\cdot OH \;\; \ddot{N}\cdot OH \end{matrix}$ (HO·N̈ HO·N̈). *B.* Man versetzt eine Lösung von 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Soda mit 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat und fügt nach 4 Stunden unter Eiskühlung etwas mehr als 4 Mol.-Gew. NaOH hinzu; die alkalische Lösung übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure bei 0° (HANTZSCH, *B.* **25**, 708; vgl. NÄGELI, *B.* **16**, 499). Aus dem säurestabilen Chlorglyoxim und sehr verdünnten Alkalien (H., *B.* **25**, 710). — Krystallisiert

aus siedendem Wasser in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; diese Krystalle schmelzen, rasch erhitzt, bei 114° im Krystallwasser. Schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. Unzersetzt in verdünnten Alkalien löslich. Wird durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung in das säurestabile Chlorglyoxim umgewandelt. Löst sich in kaltem Essigsäureanhydrid unter Bildung des entsprechenden Diacetates. Liefert mit kaltem Acetylchlorid die Monoacetylverbindung des säurestabilen Chlorglyoxims.

Diacetat $C_6H_7O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CCl:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen des alkalistabilen Chlorglyoxims in kaltem Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **25**, 710). — Tafeln. F: 114°. Schwer löslich in Alkohol und Äther; leicht in Chloroform und Benzol. — Wandelt sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung in das Diacetat des säurestabilen Chlorglyoxims um.

b) ***Säurestabiles Chlorglyoxim, „Chlorantiglyoxim"*** $C_2H_3O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC-CCl \\ \ddot{} \quad\ \ddot{} \\ HO\cdot N \quad N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung des alkalistabilen Chlorglyoxims (HANTZSCH, *B.* **25**, 709). — Krystallwarzen (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 161°. Zeigt ähnliche Löslichkeit wie die alkalistabile Form. — Löst sich in sehr verdünnter Natronlauge unter Übergang in das alkalistabile Chlorglyoxim. Liefert mit Essigsäureanhydrid erst das Mono- und dann das Diacetat. Liefert mit Acetylchlorid das entsprechende Monoacetat. Die konz. Lösung wird bei der Elektrolyse unter Bildung von unterchloriger Säure rasch zersetzt.

Monoacetat $C_4H_5O_3N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CCl:N\cdot OH$ (?). *B.* Aus jedem der beiden Chlorglyoxime und kaltem Acetylchlorid (HANTZSCH, *B.* **25**, 711). Aus dem säurestabilen Chlorglyoxim und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung (H., *B.* **25**, 711). — Krystalle. F: 163°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Chloroform.

Diacetat $C_6H_7O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CCl:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des säurestabilen Chlorglyoxims mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **25**, 711). Aus dem stereoisomeren Diacetat (s. o.) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung (H., *B.* **25**, 711). — Tafeln. F: 90,5°.

Äthan-oxim-amidoxim, Isonitroso-acetamidoxim, Oximinoäthenylamidoxim, Glyoxylsäure-oxim-amidoxim $C_2H_5O_2N_3 = HO\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Dichloräthenylamidoxim und überschüssigem Hydroxylamin bei 60° (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* **40**, 1639). Aus 1 Mol.-Gew. Dichloracetonitril und 5 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Wasser bei 60° (ST., B., *B.* **40**, 1639). — Krystalle (aus Benzol). F: 148—152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und Äther, schwer in kaltem Aceton und Benzol; unlöslich in Ligroin. — Ammoniakalisches Silbernitrat sowie Sublimatlösung werden in der Wärme reduziert. Eisenchlorid färbt rotbraun. — $Ni(C_2H_4O_2N_3)_2$. Rotbrauner Niederschlag. Sintert bei 250°.

Acetyloximino-äthenylamidoxim $C_4H_7O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetyloximino-essigsäurenitril (S. 605) und Hydroxylamin (ST., B., *B.* **40**, 1640). — Krystalle (aus Wasser). F: 144—145°. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Liefert mit Essigsäureanhydrid das Acetyloximino-äthenyl-acetylamidoxim (s. u.).

Acetyloximino-äthenyl-acetylamidoxim $C_6H_9O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetyloximino-essigsäurenitril (S. 605) durch Behandeln mit Hydroxylamin und Acetylieren des Reaktionsproduktes (ST., B., *B.* **40**, 1640). Aus Oximinoäthenylamidoxim (s. o.) und Essigsäureanhydrid (ST., B., *B.* **40**, 1640). — Krystalle (aus Wasser). F: 143—148°. Löslich in Alkohol, Äther; schwer löslich in Wasser und Benzol; sehr wenig in Ligroin.

Oxydimercuriacetaldehyd $C_2H_2O_2Hg_2 = OHC\cdot C(:Hg)\cdot Hg\cdot OH$. Bekannt nur in Form von Salzen des Typus $OHC\cdot C(:Hg)\cdot Hg\cdot Ac$. — Chlorsaures Salz, Chloratodimercuriacetaldehyd $C_2HO_4ClHg_2 = OHC\cdot C(:Hg)\cdot Hg\cdot O\cdot ClO_2$. *B.* Man behandelt eine wäßr. Lösung von Chlorsäure mit überschüssigem Quecksilberoxyd und versetzt die Flüssigkeit alsdann mit alkoholischer Acetaldehydlösung (K. A. HOFMANN, *B.* **38**, 2000). Prismen. Explodiert sehr heftig schon beim Schütteln unter der Flüssigkeit. — Salpetrigsaures Salz, Nitritodimercuriacetaldehyd $C_2HO_3NHg_2 = OHC\cdot C(:Hg)\cdot Hg\cdot O\cdot NO$. *B.* Aus Mercurinitrat, überschüssigem Kaliumnitrit, 1%iger Salpetersäure und Acetylen (K. A. HOFMANN, *B.* **38**, 2004). Hellgelbes Pulver. Verpufft im trocknen Zustand durch Reibung oder Erhitzen. Gibt die Reaktionen der salpetrigen Säure und der Aldehyde. — Salpetersaures Salz, Nitratodimercuriacetaldehyd $C_2HO_4NHg_2 = OHC\cdot C(:Hg)\cdot Hg\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Bei 15—20 Minuten währendem Einleiten von Acetylen oder beim

Eingießen alkoholischer Acetaldehydlösung in mit Salpetersäure angesäuerte Mercurinitratlösung (K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 2213, 2784; **38**, 2002). Farblose doppelbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von gerader Auslöschung (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung gelblicher Nebel. Kaum löslich in Wasser. Wird von warmen verdünnten Säuren unter Entwicklung von Aldehyd gelöst. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge oder KCN-Lösung viel Aldehydharz. Beim Erwärmen mit verdünnter wäßr. Natronlauge gehen Quecksilber-Substitutionsprodukte der Essigsäure in Lösung über, und es hinterbleibt neben Quecksilber ein Gemisch verschiedener Substanzen, darunter das Äthanmercarbid (Bd. II, S. 562). Bei der Einwirkung von Äthyljodid entsteht eine Verbindung $C_2I_2Hg_3$ (s. u.). Längere Einwirkung von Acetylen führt in die Verbindung $C_2HO_5NHg_3$ (s. u.) über.

Verbindung $C_2I_2Hg_3$. *B.* Durch Erhitzen von Nitratodimercuriacetaldehyd (S. 606) mit Äthyljodid und Äther auf 80° (K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 2216). — Gelb. Schwillt beim Erhitzen stark auf unter Abscheidung von viel Kohle und Bildung eines Sublimats von Quecksilberjodid. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Kaliumjodidlösung.

Tris-[hydroxymercuri]-acetaldehyd $C_2H_4O_4Hg_3 = OHC\cdot C(Hg\cdot OH)_3$. Bekannt nur in Form von Salzen der Typen $OHC\cdot C(Hg\cdot Ac)_3$ und $OHC\cdot C\left(<{Hg \atop Hg}>O\right)\cdot Hg\cdot Ac$. — Salzsaures Salz, Tris-chlormercuri-acetaldehyd $C_2HOCl_3Hg_3 = OHC\cdot C(HgCl)_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl.: BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4420; K. A. HOFMANN, *B.* **38**, 663; BRAME, *Soc.* **87**, 428. *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine 2,5%ige wäßr. Mercurichloridlösung (BI., M., *B.* **37**, 4419; H., *B.* **37**, 4460; BI., *B.* **38**, 133; vgl. KEISER, *Am.* **15**, 538). Weißer Niederschlag. Hält hartnäckig etwas Feuchtigkeit zurück (KEISER; BI., M.). Unlöslich in verdünnter Salzsäure und in den üblichen Lösungsmitteln (KEI.; BI., M.). Zerfällt beim starken Erhitzen in HgCl und Kohle (KEISER). Wird durch Permanganat und Schwefelsäure zu Mercurisalz und Kohlensäure oxydiert (BI., M.). Bildet beim Kochen mit starker Salzsäure Acetaldehyd (KEISER; H., *B.* **37**, 4460). Beim Schütteln mit Chlorwasser entstehen Chloral und Mercurichlorid (BI., M.). Liefert mit Jod und Natronlauge Jodoform (BI., M.). Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanidlösung Quecksilber, Quecksilbercyanid und Aldehydharz (H., *B.* **37**, 4460). — Chlorsaures Salz, Chloratotrimercuriacetaldehyd $C_2HO_5ClHg_3 = OHC\cdot C\left(<{Hg \atop Hg}>O\right)\cdot Hg\cdot O\cdot ClO_2$. *B.* Beim Einleiten von Acetylen in wäßr. Quecksilberchloratlösung (K. A. HOFMANN, *B.* **38**, 2001). Weißer Niederschlag. Explodiert bei Berührung mit einer Flamme oder mit konz. Schwefelsäure. — Salpetersaures Salz, Nitratotrimercuriacetaldehyd $C_2HO_5NHg_3 = OHC\cdot C\left(<{Hg \atop Hg}>O\right)\cdot Hg\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man leitet durch die filtrierte Lösung von 20 g Quecksilberoxyd in 70 ccm 30%iger Salpetersäure und 500 ccm Wasser bei 18° Acetylen mäßig rasch 2 Stunden lang; den Niederschlag behandelt man dreimal je 6 Stunden mit 150 ccm 8%iger Salpetersäure bei Zimmertemperatur und wäscht ihn dann mit Alkohol und Äther (K. A. HOFMANN, *B.* **31**, 2787). Hellgraues Pulver. Verpufft beim Erhitzen (H.). Löst sich in 7%iger Salzsäure unter Bildung von Acetaldehyd und wenig Mercurochlorid. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure Anhydro-tris-[hydroxymercuri]-essigsäure (Bd. II, S. 561). Fast völlig löslich in Kaliumcyanidlösung.

Anhydro-tetrakis-[hydroxymercuri]-chloräthan $C_2H_3O_3ClHg_4 =$
$(HO\cdot Hg)_2C\underset{Hg}{\diagdown\!\!-\!\!-\!\!\diagup}CCl\cdot Hg\cdot OH$ (?).

Salzsaures Salz $C_2Cl_4Hg_4 = (ClHg)_2C\underset{Hg}{\diagdown\!\!-\!\!-\!\!\diagup}CCl\cdot HgCl$ (?). *B.* Durch Kochen von Äthylalkohol mit Mercurichlorid in Gegenwart von Natriumäthylat oder Natriumacetat; der Rückstand wird mit Wasser und dann mit Salpetersäure behandelt (K. A. HOFMANN, *B.* **32**, 871). — Glänzende Schuppen. — Wird von Kaliumcyanid, Ammoniak oder Alkalilaugen geschwärzt. Ein heißes Gemisch von Kaliumcyanid und Natronlauge scheidet metallisches Quecksilber ab und entwickelt einen starken Geruch nach Aldehydharz. Beim Kochen mit Laugen bilden sich Quecksilber, Oxydimercuriessigsäure (Bd. II, S. 560) und Anhydro-tris-[hydroxymercuri]-essigsäure (Bd. II, S. 561). Durch längeres Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Alkalilauge auf 105—110° entstehen Oxydimercuriessigsäure, Anhydro-tris-[hydroxymercuri]-essigsäure und Äthanmercarbid (Bd. II, S. 562).

Schwefelanalogon der Glyoxylsäure.

Thioglyoxylsäure $C_2H_2O_2S = SHC\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt die wäßr. Lösung von dichloressigsaurem Natrium und Natriumsulfid einen Tag stehen (BRUNEL, *Bl.* [3] **15**, 134). —

Zähflüssig. — Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser entsteht Glyoxylsäure. — $Pb(C_2HO_2S)_2 + 2H_2O$. Amorpher gelber Niederschlag.

Äthylester $C_4H_6O_2S = SHC \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglyoxylsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (BRUNEL, *Bl.* [3] **15**, 135). — Knoblauchartig riechendes Öl. Kp_{36}: 61°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_3H_4O_3$.

1. ***Propanonsäure, α-Oxo-äthan-α-carbonsäure, α-Oxo-propionsäure, Brenztraubensäure*** (Pyruvinsäure) $C_3H_4O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. Wurde von BERZELIUS 1830 entdeckt und 1835 beschrieben.

B. Bei der Destillation von Traubensäure, Weinsäure (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **36**, 1; vgl. BÖTTINGER, *A.* **188**, 314) oder Glycerinsäure (MOLDENHAUER, *A.* **131**, 338). Aus α.α-Dichlor-propionsäure beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120—150° (BECKURTS, OTTO, *B.* **10**, 2037; vgl. KLIMENKO, *B.* **5**, 477) oder beim Kochen mit Barytwasser (BE., O.). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von α.α-Dichlor-propionsäure oder α.α-Dibrom-propionsäure mit 1 Mol.-Gew. Silberoxyd oder besser Silbercarbonat (BE., O., *B.* **10**, 264; **18**, 232, 236). Aus α.α-Dibrom-propionsäure durch Kochen mit Wasser oder Normalnatronlauge, neben α-Brom-acrylsäure (LOSSEN, KOWSKI, *A.* **342**, 132); quantitativer Verlauf dieser Reaktion: LO., KO. Durch Behandeln von Acetylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, SHADWELL, *B.* **11**, 620, 1563). Bei der Oxydation von Milchsäure mit Hydroperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 71). Bei der Oxydation von milchsaurem Calcium mit Kaliumpermanganat (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **17**, 840). Bei der Oxydation von Aceton mit 2°/₀igem Hydroperoxyd in saurer Lösung, neben Acetonsuperoxyd $C_6H_{12}O_4$ (Bd. I, S. 645) und Acetol (PASTUREAU, *C. r.* **140**, 1592); in geringer Menge auch bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, wenn weniger als 5 Atomgewichte Sauerstoff zur Anwendung kommen, neben Kohlendioxyd, Essigsäure und Oxalsäure (FOURNIER, *Bl.* [4] **3**, 259). Durch Kochen des aus Aceton und salpetriger Säure erhaltenen, öligen Produktes mit Wasser (SANDMEYER, *B.* **20**, 641). Bei der Oxydation von Citraconsäure und Mesaconsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat, neben Oxalsäure (FITTIG, KÖHL, *A.* **305**, 48, 49). Bei der Spaltung von Oxalessigester mit heißer 10°/₀iger Schwefelsäure (W. WISLICENUS, *A.* **246**, 327). Beim Kochen von [p-Brom-phenyl]-cystein $C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ oder [p-Brom-phenyl]-mercaptursäure $C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ mit Natronlauge, neben anderen Produkten (BAUMANN, PREUSSE, *H.* **5**, 322; vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 4; **4**, 503). Bei der Hydrolyse von Hornsubstanz (Rinderhorn, Menschenhaar) mit verdünnter Salzsäure (MÖRNER, *H.* **42**, 123). — *Darst.* Man destilliert ein inniges Gemisch von je 350 g Weinsäure mit 550 g Kaliumdisulfat (erhalten durch Schmelzen von 90 Tln. Kaliumsulfat mit 50 Tln. Schwefelsäure, Pulvern und Sieben der resultierenden Masse) aus einem Ölbade bei 230°; Ausbeute 60°/₀ der Theorie (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 335). Man erwärmt 470 g Kaliumditartrat mit 247 g konz. Schwefelsäure und 250 g Kaliumdisulfat bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung und destilliert dann mit vorgelegtem Kühler; Ausbeute 71°/₀ der Theorie (DE JONG, *R.* **19**, 278). Das Rohprodukt wird sofort der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei man die Fraktion 130—180° gesondert auffängt und durch nochmalige Rektifikation reinigt (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 54). Die aus Weinsäure dargestellte, unter Luftdruck destillierte Brenztraubensäure enthält häufig Brenzweinsäure; im Vakuum rektifizierte Säure ist frei davon (WOLFF, *A.* **317**, 22).

Nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Die völlig reine Säure erstarrt im Kältegemisch. F: ca. 13,6° (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 336). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 165° VÖLCKEL, *A.* **89**, 68; vgl. indessen FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 891). Kp_{10}: 65° (PERKIN, *Soc.* **61**, 836); Kp_{12}: 61° (HOFER, *B.* **33**, 652). D^4: 1,2881; D^{25}: 1,2649 (PE.); D^{18}: 1,288 (VÖ., *A.* **89**, 67); $D_4^{15,3}$: 1,2668 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 141). — Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **36**, 9). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: SIMON, *Bl.* [3] **9**, 112; MASSOL, *Bl.* [3] **33**, 335. — $n_\alpha^{15,3}$: 1,42768; $n_D^{15,3}$: 1,43025; $n_\gamma^{15,3}$: 1,44110 (BRÜHL). Latente molekulare Schmelzwärme: MASSOL. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **61**, 836. Elektrokapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 330. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 330; vgl. *Ph. Ch.* **3**, 192. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (berechnet): $5,6 \times 10^{-3}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. ch.* **10**, 8). Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion durch Brenztraubensäure: OSTW., *J. pr.* [2] **29**, 398. Verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure (ASTRUC, MURCO, *C. r.* **131**, 944). Neutralisationswärme: SIMON, *Bl.* [3] **9**, 112; MASSOL, *Bl.* [3] **33**, 336.

Über ein aus sirupöser Brenztraubensäure durch Reiben mit einem Platindraht erhaltenes Trimeres vom Schmelzpunkt 92° vgl. MASSOL, *Bl.* [3] **33**, 336. Brenztraubensäure zersetzt

sich spontan bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend der Gleichung: $2C_3H_4O_3 = C_6H_6O_5 + H_2O$ unter Bildung der α-Keto-γ-valerolacton-γ-carbonsäure $\begin{matrix} OC-CH_2-C(CH_3)\cdot CO_2H \\ OC----O \end{matrix}$ (WOLFF, *A*. **317**, 1; DE JONG, *R*. **20**, 91); diese Umwandlung wird etwas beschleunigt durch Zusatz geringer Mengen konz. Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Chlorwasserstoff (WO.; DE J., *R*. **20**, 90) oder mit starker Salzsäure (DE J.). Über spontane Umwandlungen der Lösungen des brenztraubensauren Ammoniums s. S. 610. Die Salze der Brenztraubensäure gehen spontan in kalter wäßr. Lösung, rascher bei Gegenwart bestimmter Kondensationsmittel wie Kaliumcyanid, Kaliumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Ammoniak, Zinksalzen oder Bleisalzen (namentlich Acetaten), in Salze der Parabrenztraubensäure (S. 612) über (WOLFF, *A*. **305**, 155, 161): über ein hierbei auftretendes Durchgangsprodukt („Metabrenztraubensäure") vgl. DE JONG, *R*. **21**, 299. — Durch anhaltendes Erhitzen von Brenztraubensäure bis auf 170° werden Essigsäure, Kohlendioxyd, α.α'-Dimethyl-furan-β-carbonsäure und etwas Citraconsäure gebildet (BÖTTINGER, *B*. **9**, 671, 837, 1823; *A*. **188**, 303); Brenzweinsäure entsteht hierbei höchstens in sehr geringer Menge (WOLFF, *A*. **317**, 23). — Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Brenztraubensäure in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r*. **126**, 688. Bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung des brenztraubensauren Kaliums entstehen an der Anode Diacetyl, Essigsäure und Kohlendioxyd (HOFER, *B*. **33**, 650). Bei der elektrolytischen Oxydation der Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung bei saurer und alkalischer Reaktion wurden gefunden: Acetaldehyd, Essigsäure und Essigester, bei der elektrolytischen Reduktion unter analogen Bedingungen: Milchsäure (ROCKWELL, *Am. Soc*. **24**, 719). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung entsteht Milchsäure (TAFEL, FRIEDRICHS, *B*. **37**, 3187). — Mit konz. Salpetersäure entsteht bei schwacher Erwärmung Oxalsäure (OECHSNER DE CONINCK, *C*. **1906** I, 449); verdünnte Salpetersäure oxydiert nach OECHSNER DE CONINCK zu Kohlendioxyd und wenig Ameisensäure; nach BÖTTINGER (*A*. **188**, 299) zu CO_2 und Oxalsäure. Chromsäure wird von Brenztraubensäure reduziert (OE. DE C.) unter Bildung von CO_2 und Essigsäure (BÖTTINGER, *A*. **188**, 299); dieselben Reaktionsprodukte entstehen bei der Einw. von Hydroperoxyd (HOLLEMAN, *R*. **23**, 169). Brenztraubensäure reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (BEILSTEIN, WIEGAND, *B*. **17**, 841). Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd glatt in CO_2 und Essigsäure (BEILST., WIE.; vgl. DENIS, *Am*. **38**, 585; OE. DE C., *C*. **1906** I, 449); ebenso wirkt Quecksilberoxyd (OE. DE C.). Wäßr. Lösungen von Goldchlorid und seleniger Säure werden von Brenztraubensäure bei gelindem Erwärmen reduziert (OE. DE C.). Mercurinitratlösung wird in der Wärme vollständig, Mercurichlorid zu Kalomel reduziert (OE. DE C.). Eine verdünnte wäßr. Lösung von Uransulfat wird beim Kochen reduziert (OE. DE C.). Beim Kochen mit einer mäßig konz. Lösung von Urannitrat entsteht deutlich Kohlendioxyd (OE. DE C.). — Brenztraubensäure wird von Natriumamalgam (WISLICENUS, *A*. **126**, 227) oder Zink und Essigsäure (DEBUS, *A*. **127**, 332) in Milchsäure übergeführt. Diese entsteht auch beim Kochen von 3 Mol.-Gew. Brenztraubensäure mit $^1/_2$ Mol.-Gew. P_2I_4 und etwas Wasser (WIS.). Beim Einleiten von Jodwasserstoff in Brenztraubensäure entsteht Propionsäure (WIS.). Zink, mit einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäure in Berührung, erzeugt Milchsäure und Dimethylweinsäure $C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, *A*. **188**, 315). — Verhalten von Brenztraubensäure gegen Chlor und gegen Phosphorpentachlorid: KLIMENKO, *B*. **3**, 465; SEISSL, *A*. **249**, 298. Brenztraubensäure addiert bei 0° 1 Mol.-Gew. Brom unter Bildung von α.β-Dibrom-α-oxy-propionsäure $CH_2Br\cdot CBr(OH)\cdot CO_2H$ (S. 624) (WIS., *A*. **148**, 208). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Brom und Wasser entstehen je nach den Mengenverhältnissen Mono-, Di- oder Tribrombrenztraubensäure (WICHELHAUS, *B*. **1**, 265; *A*. **152**, 264; GRIMAUX, *Bl*. [2] **21**, 390; BÖTTINGER, *B*. **14**, 1236 Anm 1). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure in wäßr. Lösung im geschlossenen Rohr entsteht bei länger fortgesetztem Erhitzen auf 100° Pentabromaceton (WICHELHAUS, *A*. **152**, 260). — Mit neutralen und sauren Sulfiten bildet Brenztraubensäure Additionsprodukte (S. 614): CLEWING, *J. pr*. [2] **17**, 241; DE JONG, *R*. **20**, 87; **21**, 308). Reaktion von Brenztraubensäure mit Natriumthiosulfat: BÖTTINGER, *B*. **15**, 892. Brenztraubensäure entwickelt bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure CO und in geringen Mengen CO_2 (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B*. **39**, 58; OECHSNER DE CONINCK, *C* **1906** I, 449). Zerfällt beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in CO_2 und Acetaldehyd (BEILSTEIN, WIEGAND, *B*. **17**, 841). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Salzsäure auf 100° entstehen CO_2 und Brenzweinsäure (CLERMONT, *Bl*. [2] **19**, 104; *B*. **6**, 72; WOLFF, *A*. **317**, 23; DE JONG, *R*. **21**, 200), aber keine Mesaconsäure (DE J.); als Zwischenprodukt entsteht wahrscheinlich α-Keto-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (WOLFF). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Brenztraubensäure entstehen CO_2, Essigester und andere Produkte (BÖTTINGER, *A*. **188**, 308). — Trockner Schwefelwasserstoff addiert sich an Brenztraubensäure unter Bildung der Säure $[CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)-]_2S$ (S. 626) (DE JONG, *R*. **21**, 297). Sättigt man eine wäßr.

Lösung von Brenztraubensäure mit H_2S bei 60—70°, versetzt mit konz. Salzsäure und läßt dann mehrere Tage stehen, so wird Trithiodilaktylsäure $[CH_3 \cdot CH(CO_2H)S]_2S$ (S. 293) erhalten (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29**, 376; **47**, 174). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit überschüssigem Ammoniumhydrosulfid im geschlossenen Rohr auf 110° entsteht Thiomilchsäure (S. 289) (BÖTTINGER, *B.* **18**, 486). — Wird Brenztraubensäure allmählich mit Ammoniumcarbonat neutralisiert, so bildet sich (durch Einw. von freier Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz) α-Acetamino-propionsäure; um das Ammoniumsalz der Brenztraubensäure zu erhalten, muß man die zur Neutralisation nötige Menge Ammoniumcarbonat auf einmal zufügen (DE JONG, *R.* **19**, 264, 299; vgl. auch DE J., *R.* **23**, 135). Über zwei Verbindungen $C_6H_{11}O_5N$, welche bei der Einw. von Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz entstehen, vgl. S. 613. Bei —10° reagieren Brenztraubensäure und Ammoniak in alkoholischer Lösung unter Bildung von brenztraubensaurem Ammonium (DE JONG, *R.* **23**, 139). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf eine alkoh. Lösung von Brenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein Niederschlag, in dem nach DE JONG (*R.* **23**, 139) die Ammoniumsalze von Brenztraubensäure und α-Keto-γ-amino-butan-α.γ-dicarbonsäure neben anderen Produkten enthalten sind. Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf Brenztraubensäure bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur entstehen α-Keto-γ-amino-butan-α.γ-dicarbonsäure und 2-Methyl-pyridindicarbonsäure-(4.6) (Uvitoninsäure) (Syst. No. 3280) (DE J.; vgl. BÖTT., *A.* **188**, 329). Dieselben Reaktionen vollziehen sich auch in Lösungen von brenztraubensaurem Ammonium (DE J.). — Brenztraubensäure liefert mit Hydroxylamin α-Isonitroso-propionsäure (Nachweis von Brenztraubensäure) (V. MEYER, JANNY, *B.* **15**, 1527). Aus Brenztraubensäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung entsteht Hydrazipropionsäure $CH_3 \cdot C(:N_2H_2) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 3641) (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 555). — Brenztraubensäure gibt beim Erhitzen mit überschüssigem festem Kaliumhydroxyd auf 250—270° vorwiegend CO_2 neben geringen Mengen Essigsäure und Propionsäure (NEF, *A.* **335**, 301). Beim Glühen von brenztraubensaurem Calcium mit Calciumhydroxyd entstehen Aceton und etwas Acetaldehyd (HANRIOT, *Bl.* [2] **43**, 417; **45**, 81). Beim Erwärmen mit Barytwasser oder Natronlauge liefert Brenztraubensäure Methyldihydrotrimesinsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot CH : CH & C(CH_3) \cdot CO_2H \\ CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 & \end{matrix}$, die bei längerem Kochen mit Barytwasser durch Abspaltung von CO_2 und Wasserstoff langsam in 5-Methyl-benzol-1.3-dicarbonsäure (Uvitinsäure) und verschiedene tetrahydrierte aromatische Säuren übergeht (WOLFF, HEIP, *A.* **305**, 127; vgl. FINK, *A.* **122**, 185; BÖTTINGER, *A.* **172**, 241, 253; **188**, 313; **208**, 129), sowie Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* **288**, 137; WO., H.). — Brenztraubensäure verbindet sich mit Phosphorwasserstoff zu einer Verbindung $C_9H_9O_6P$ (s. S. 613) (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 2919). Brenztraubensäure und Phosphorpentasulfid: BÖTTINGER, *B.* **11**, 1352. — Verhalten gegen Mercurisalze: LEY, *B.* **33**, 1013.

In Gegenwart von viel konz. Schwefelsäure und bei niedriger Temperatur verbindet sich Brenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} unter Wasseraustritt zu Diarylpropionsäuren $CH_3 \cdot CR_2 \cdot CO_2H$ (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1595). Während o- und m-Xylol, wie angegeben, reagieren, führt jedoch die Kondensation mit p-Xylol zu Dimethyl-atropasäure $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 839). — Mit 2 Mol. Phenolen kondensiert sich Brenztraubensäure in Gegenwart von Schwefelsäure ebenfalls unter Wasseraustritt zu Verbindungen $CH_3 \cdot C(R \cdot OH)_2 \cdot CO_2H$ (BÖ., *B.* **16**, 2071, 2404; vgl. HOMOLKA, *B.* **18**, 989). Brenztraubensäure spaltet beim Erhitzen mit tertiären Alkoholen diese glatt in Wasser und Äthylen-Kohlenwasserstoff (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 985). Brenztraubensäure verbindet sich sehr leicht mit Mercaptanen zu Verbindungen vom Typus $CH_3 \cdot C(S \cdot R)(OH) \cdot CO_2H$, z. B. mit Phenylmercaptan zu α-Oxy-α-phenylthio-propionsäure (BAUMANN, *B.* **18**, 263). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Gemisch von Brenztraubensäure und Mercaptan entstehen Mercaptole: $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H + 2C_2H_5 \cdot SH = CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H + H_2O$ (BAU., *B.* **19**, 1787; POSNER, *B.* **32**, 2801). — Mit Paraformaldehyd und konz. Schwefelsäure entsteht die Säure $HO_2C \cdot CO \cdot CH \lt {CH_2 \atop CH_2} \gt CH \cdot CO \cdot CO_2H$ (Syst. Nr. 1353a) (KALTWASSER, *B.* **29**, 2273). Beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und Ätzkalk entsteht das Lacton der Säure $(HO \cdot CH_2)_3C \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (HOSAEUS, *A.* **276**, 79). Beim Kochen eines Gemisches von Brenztraubensäure und Aldehyden mit Barytwasser entstehen neben Oxalsäure symm. Monoalkylderivate der Isophthalsäure, z. B. mit Propionaldehyd symm. Äthylisophthalsäure (DOEBNER, *B.* **23**, 2378; **24**, 1746). Dagegen kondensiert sich Glyoxylsäure bezw. ihr Diacetat $HO_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ mit Brenztraubensäure in alkalischer Lösung zu Phthalidtricarbonsäure $\begin{matrix} CH \cdot C(CO_2H) : C \cdot CH \cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \gt O \\ CH \cdot C(CO_2H) : C \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) (DOE., *A.* **311**, 136). Beim Eintragen von Brenztraubensäure in mit Ammoniumcarbonat neutralisierte Glyoxylsäure entsteht Acetursäure $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2526). Sättigt man ein gekühltes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure und 1 Mol.-Gew.

Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff, so erhält man vorwiegend die ölige Cinnamoylameisensäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$ (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2472; vgl. auch BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2862); bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure entstehen daneben in größerer Menge α-Keto-β-benzyliden-γ-phenyl-γ-butyrolacton $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot O \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CO$ (ERLENMEYER jun., *B.* **32**, 1450) und eine Verbindung $HO_2C\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH(C_6H_5)\!\!\begin{matrix} \\ CO \text{———} CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (?) (s. bei Benzaldehyd, Syst. Nr. 622) (ERL. jun., *B.* **34**, 817). Bei der Kondensation äquimolekularer Mengen Brenztraubensäure und Benzaldehyd in kalter alkalischer Lösung entsteht feste Cinnamoylameisensäure (ERL. jun., *B.* **36**, 2527). Brenztraubensäure liefert mit o-Phthalaldehyd in alkalischer Lösung die Säure $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CO_2H$ neben o-Phenylen-β.β-naphthylenketon $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!CO$ (THIELE, SCHNEIDER, *A.* **369**, 287). Brenztraubensäure kondensiert sich in Eisessiglösung mit Aceton in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu der Säure $HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. deren Anhydrid $C_8H_8O_4$ (DOEBNER, *B.* **31**, 681). — Bei raschem Erwärmen von Brenztraubensäure mit 4—5 Tln. Essigsäureanhydrid und 5 Tln. entwässertem Natriumacetat auf 160—180° entsteht unter CO_2-Entwicklung Crotonsäure (HOMOLKA, *B.* **18**, 987). BÖTTINGER (*B.* **13**, 1969) erhielt bei 3-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Brenztraubensäure mit 1 Tl. Natriumacetat und 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 140° ein Produkt, das beim Kochen mit Soda α.α'-Dimethyl-furan-β-carbonsäure lieferte. Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit bernsteinsaurem Natrium auf 110° entsteht α.α'-Dimethyl-furan-β-carbonsäure (FITTIG, PARKER, *A.* **267**, 212). Mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid entsteht bei 110° Dimethylmaleinsäureanhydrid, mit brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 140° Methyläthylmaleinsäureanhydrid (FI., PA., *A.* **267**, 204, 214). — Brenztraubensäure liefert mit Harnstoff in wenig Wasser α.α-Diureido-propionsäure (s. S. 615) (SIMON, *C. r.* **133**, 587). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Brenztraubensäure auf 100° erhält man Pyvuril $OC\!<\!\begin{matrix} NH\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ NH\cdot CO \end{matrix}$ (?) (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 374), Dipyruvintriureid $\left[OC\!<\!\begin{matrix} NH\cdot C(CH_3)\cdot NH- \\ NH\cdot CO \end{matrix}\right]_2 CO$ (?) (GR.) und höhere Kondensationsprodukte (GR., *A. ch.* [5] 11, 384; *Bl.* [2] **42**, 157). Versetzt man eine Lösung von Harnstoff in konz. Salzsäure mit Brenztraubensäure, so krystallisiert Dipyruvintriureid aus (SIMON, *C. r.* **136**, 507). — Läßt man Brenztraubensäure mit dem doppelten Volum höchst konz. Blausäure und einigen Tropfen Salzsäure einige Zeit stehen und erwärmt dann mäßig auf dem Wasserbade, so erhält man nach BÖTTINGER (*A.* **188**, 327) ein Produkt, das beim Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickelt und bei der Behandlung mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade unter CO_2-Entwicklung Milchsäure liefert. Tröpfelt man Brenztraubensäure (1 Mol.-Gew.) auf gekühltes Kaliumcyanid (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.), versetzt das gebildete Cyanhydrin in der Kälte vorsichtig mit rauchender Salzsäure und kocht mit konz. Salzsäure unter Rückfluß, so entsteht α-Isoäpfelsäure $CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (POMMEREHNE, *Ar.* **237**, 168; vgl. BÖ., *B.* **14**, 88; PUSCH, *Ar.* **232**, 206). Das Kaliumsalz des Cyanhydrins der Brenztraubensäure $CH_3\cdot C(OH)(CN)\cdot CO_2K + C_2H_5\cdot OH$ läßt sich erhalten durch Einw. von Brenztraubensäure (1 Mol.-Gew.) auf eine kochende alkoholische Suspension von Kaliumcyanid (1 Mol.-Gew.) (BÖ., *B.* **14**, 87; GERSON, *B.* **19**, 2963; POM., *Ar.* **237**, 164); es wird durch Kochen mit konz. Salzsäure zu Isoäpfelsäure verseift (POMMEREHNE, *Ar.* **237**, 166). — Brenztraubensäure gibt beim Erwärmen mit Hippursäure in Gegenwart von Natriumacetat und Acetanhydrid die Verbindung $\begin{matrix} HO_2C\cdot C(CH_3):C-N:C\cdot C_6H_5 \\ CO \text{—} O \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) (ERLENMEYER jun., ARBENZ, *A.* **337**, 302). Trägt man Phenylcyanid in ein kaltes Gemisch von Brenztraubensäure und konz. Schwefelsäure ein, so entsteht α.α-Bis-[benzoylamino]-propionsäure $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$ (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1599). — Bei der Reaktion zwischen Brenztraubensäure und Anilin in kalter ätherischer Lösung entstehen Brenztraubensäureanil $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$, 2-Methylchinolin-carbonsäure-(4) $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} C(CO_2H):CH \\ N \text{———} C\cdot CH_3 \end{matrix}$ und 2-Phenylimino-4-phenylamino-pentansäure $CH_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$; der Verlauf der Reaktion ist jedoch bei den verschiedenen aromatischen Aminen kein gleichartiger (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 457; vgl. BÖTTINGER, *A.* **188**, 336). Kondensation von Brenztraubensäure mit Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink: HOMOLKA, *B.* **18**, 988. Brenztraubensäure reagiert mit p-Aminophenol in alkoholischer Lösung unter Bildung von Brenzweinsäure-[p-oxy-phenyl]-imid

$CH_3\cdot CH\cdot CO$ / $CH_2\cdot CO$ $>N\cdot C_6H_4\cdot OH$; bei der Einw. auf p-Anisidin können entstehen N.N'-Bis-[p-methoxy-phenyl]-brenzweinsäurediamid und Brenztraubensäure-[p-methoxy-phenyl]-imid $CH_3\cdot C(CO_2H):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (GIUFFRIDA, CHIMIENTI, *G.* **34** II, 262). Durch Einw. von Anilin (oder paraalkylierten Anilinen) und Formaldehyd auf Brenztraubensäure entstehen unter Entwicklung von CO_2 die „Hydroglaukoninsäuren", z. B. aus Anilin die Säure $HC[C_6H_3<^{C(CO_2H):CH}_{NH——CH\cdot CH_3}]_3$ (Syst. No. 3931), die bei der Oxydation Beizenfarbstoffe, die sog. „Glaukoninsäuren", liefern (DOEBNER, *B.* **31**, 686). Bei der Reaktion zwischen Brenztraubensäure, Aldehyden $R\cdot CHO$ und aromatischen Aminen entstehen 2-Alkyl- (bezw. 2-Aryl)-chinolin-carbonsäuren-(4), z. B. $C_6H_4<^{C(CO_2H):CH}_{N=====C\cdot C_6H_5}$ oder Imide von Diketopyrrolidinen $Ar\cdot N:C——CH_2$ / $OC—N(Ar)—CH\cdot R$ (DOEBNER, *A.* **242**, 265; **249**, 98; vgl.: v. GARZAROLLI-TURNLACKH, *M.* **20**, 487; SIMON, *A. ch.* (8) **12**, 17; *C. r.* **144**, 1275; BORSCHE, *B.* **41**, 3884). Die Reaktion mit Benzalanilin führt zu $OC——CH_2$ / $OC—N(C_6H_5)—CH\cdot C_6H_5$ (SCHIFF, GIGLI, *B.* **31**, 1310). Brenztraubensäure liefert mit 3.4-Diamino-toluol in wäßr. Lösung 3-Oxy-2-methyl-toluchinoxalin $CH_3\cdot C_6H_3<^{N:C\cdot CH_3}_{N:C\cdot OH}$ (HINSBERG, *A.* **237**, 351). — Selbst stark verdünnte, wäßr. Brenztraubensäure-Lösungen geben mit Phenylhydrazin einen Niederschlag von Brenztraubensäurephenylhydrazon (Syst. No. 2048) (charakteristisch) (E. FISCHER, JOURDAN, *B.* **16**, 2241; E. F., *B.* **17**, 578). Brenztraubensäure und ihre Ester geben mit alkalischer Benzoldiazoniumlösung Formazylglyoxylsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(N_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2092), Benzolazoformazyl $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(N_2\cdot C_6H_5)_2$ und Oxalsäure (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 149; *J. pr.* (2) **64**, 207). — Reaktion der Brenztraubensäure mit α-Methyl-indol: E. FISCHER, *A.* **242**, 378.

Farbenreaktionen, Nachweis und Bestimmung der Brenztraubensäure. Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Brenztraubensäure gibt mit konz. Nitroprussidnatrium-Lösung violette Färbung; desgl. die Salze und die Ester der Säure. Wird Ammoniak statt Kalilauge angewandt, so bildet sich eine für die Säure charakteristische violettblaue Färbung, welche mit Kalilauge in Dunkelrot, mit Essigsäure in Blau übergeht (SIMON, *C. r.* **125**, 534). Brenztraubensäure färbt ätherische Eisenchloridlösung deutlich rot (v. GARZAROLLI-TURNLACKH, *M.* **20**, 478). Brenztraubensäure gibt mit α- oder β-Naphthol in konz. Schwefelsäure eine gelbe bezw. rote, beim Erwärmen in Orangerot bezw. Blau umschlagende Färbung (ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 209; *Bl.* [3] **33**, 716; *G.* **35** II, 435). Mikrochemischer Nachweis der Brenztraubensäure: BEHRENS, *Ch. I.* **26**, 1155. — Quantitative Bestimmung als Phenylhydrazon: DE JONG, *R.* **19**, 280.

Salze der Brenztraubensäure: BERZELIUS, *Ann. d. Physik* **36**, 11. Die Salze der Brenztraubensäure krystallisieren, wenn sie in der Kälte bereitet worden sind (BERZ.). Sie werden in wäßr. Lösung durch Ferrosulfat rot gefärbt (BERZ.).

$NH_4C_3H_3O_3$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (DE JONG, *R.* **19**, 299). — $NaC_3H_3O_3$. Tafeln. Löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem absoluten Alkohol (BERZ.). Bildungswärme, Lösungswärme: MASSOL, *Bl.* [3] **33**, 336. — $AgC_3H_3O_3$. Schuppen, sehr wenig löslich in Wasser (BERZ.). — Das Kupfersalz ist farblos und schwer löslich, wird aber beim Trocknen über Schwefelsäure hellblau und hat dann die Zusammensetzung $Cu(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$ (BERZ.). — $Ca(C_3H_3O_3)_2$. Monokline (BŘEZINA, *M.* **6**, 471) Krystalle. Unlöslich in Alkohol (JOWANOWITSCH, *M.* **6**, 441). — $Sr(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Schuppen (BERZ.). — $Ba(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Schuppen. Wird bei 100° wasserfrei (BERZ.). — $Zn(C_3H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Schwer lösliches Pulver (BERZ.). — $Pb(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (DE JONG, *R.* **21**, 307). Wird bei 100° gelb (BERZ.; vgl. MOLDENHAUER, *A.* **131**, 338).

Umwandlungsprodukte der Brenztraubensäure von unbekannter Konstitution.

Parabrenztraubensäure $C_6H_8O_6$ bezw. $C_6H_6O_5 + H_2O$. Zur Konstitution vgl.: DE JONG, *R.* **20**, 371; WOLFF, *A.* **305**, 155. Ist nicht identisch mit α-Keto-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (WO., *A.* **317**, 6). — *B.* Die Salze entstehen langsam durch spontane Umwandlung der brenztraubensauren Salze in kalter wäßr. Lösung, rascher bei Gegenwart kleiner Mengen von Kondensationsmitteln, wie KCN, KOH oder $Ba(OH)_2$ (WO., *A.* **305**, 154; vgl. MULDER, *R.* **12**, 87; **13**, 394; **14**, 297). Das Bariumsalz entsteht aus brenztraubensaurem

Barium durch 25-tägiges Stehenlassen in konz. Lösung (1:10) oder allmähliches Auflösen in wenig siedendem Wasser (DE J., *R.* **21**, 299). — Die aus dem Bleisalz abgeschiedene freie Säure bildet einen dicken Sirup der Zusammensetzung $C_6H_6O_5$ (Wo., *A.* **317**, 9). — Die aus dem Bariumsalz $BaC_6H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$ durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, sirupförmige Säure gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin kein schwer lösliches Hydrazin (Wo., *A.* **305**, 162). Sie zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 70° und verkohlt zum größten Teile bei der trocknen Destillation (Wo., *A.* **305**, 163). Bei kurzem Kochen ihrer alkalischen Lösung wird Brenztraubensäure gebildet; beim Erwärmen mit konz. Natronlauge entsteht neben Oxalsäure Methyldihydrotrimesinsäure $\begin{matrix} HO_2C\cdot C & CH_2 \text{—} C(CH_3)\cdot CO_2H \\ CH\cdot C(CO_2H):CH & \end{matrix}$ (Wo., *A.* **305**, 163). — $CuC_6H_6O_6 + H_2O$ (MULDER, *R.* **12**, 87). — $CaC_6H_6O_6 + aq$. Wurde meist mit 4, bisweilen auch mit $3^1/_2 H_2O$ erhalten. Verhält sich wie das Salz $BaC_6H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$ (s. u.), ist aber in Wasser leichter löslich als dieses (Wo., *A.* **305**, 160). — $BaC_6H_6O_6 + H_2O$ (bei 110°). Sehr hygroskopisch. Sehr wenig löslich in Wasser (MU., *R.* **13**, 393). — $BaC_6H_6O_6 + 3^1/_2H_2O$ (Wo., *A.* **305**, 157). Weiße kleinkörnige Masse. Wird im Vakuum oder bei 118° wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch. Schwer löslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, leichter in Natriumacetatlösung, sehr leicht in Salzsäure. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien wird teilweise Brenztraubensäure regeneriert. — $BaC_6H_6O_6 + 4 H_2O$ (DE J., *R.* **20**, 373; **25**, 229). Verliert über H_2SO_4 3 Mol. H_2O (DE JONG, *R.* **25**, 229). Ist gegen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur beständig (DE J., *R.* **21**, 300). Beim Kochen in wäßr. Lösung entsteht quantitativ brenztraubensaures Barium (DE J., *R.* **20**, 381; **21**, 196). Reagiert mit Kaliumcyanid unter Bildung des Lactons $\begin{matrix} CH_3\cdot C(CO_2H)\text{————}O \\ CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)-CO \end{matrix}$ (DE J., *R.* **25**, 230). — $BaC_6H_6O_6 + 4^1/_2 H_2O$ (Wo., *A.* **305**, 159). *B.* Entsteht aus dem Salz mit $3^1/_2$ H_2O durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure und unterscheidet sich von diesem dadurch, daß es erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser sehr kleine Mengen Brenztraubensäure zurückbildet. Verliert im Vakuum $3^1/_2$ H_2O und ist dann wahrscheinlich identisch mit dem Salz von MULDER (s. o.). — Zinksalz. Täfelchen oder körniges Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (Wo., *A.* **305**, 161). — $PbC_6H_6O_6 + 3 H_2O$ (Wo., *A.* **317**, 9). Kleine Tafeln (aus verdünnten Lösungen) (Wo., *A.* **305**, 161).

Säure $C_5H_6O_5$. *Darst.* Man läßt 10 g Brenztraubensäure allmählich zu 10 g fein gepulvertem Cyankalium fließen, fügt dann unter Kühlung 12 ccm rauchende Salzsäure hinzu, gießt das Gemisch in eine Lösung von 20 g Barythydrat in 250 ccm Wasser und kocht mehrere Tage lang bis zum völligen Verjagen des Ammoniaks (PUSCH, *Ar.* **232**, 210; vgl. BÖTTINGER, *B.* **17**, 144; vgl. auch POMMEREHNE, *Ar.* **237**, 161). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Wasser) mit 1 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 95°, wasserfrei bei 162° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Ag_2C_5H_4O_5 + 2H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_5H_4O_5 + 4H_2O$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser.

Verbindungen $C_6H_{11}O_5N$. *B.* Bei der Einw. von Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz entstehen neben α-Acetamino-propionsäure (Syst. No. 365) zwei Säuren $C_6H_{11}O_5N$ (DE JONG, *R.* **19**, 302).

I: Nadeln. Zersetzt sich bei 220°. — $Ag_2C_6H_9O_5N + H_2O$ (über H_2SO_4 wasserfrei). — $Ba(C_6H_{10}O_5N)_2 + 8H_2O$. Prismen. Verliert über H_2SO_4 4 H_2O. Wird bei etwa 100° wasserfrei.

II: Prismen. Zersetzt sich bei ca. 208°. Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O. — $NH_4C_6H_{10}O_5N + H_2O$. — $AgC_6H_{10}O_5N + H_2O$ (über H_2SO_4 wasserfrei). — $Ba(C_6H_{10}O_5N)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Verliert über H_2SO_4 7 H_2O.

Pyvuril $C_5H_8O_3N_4 = CO\begin{matrix} \diagup NH\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ \diagdown NH\cdot CO \end{matrix}$ (?) s. Syst. No. 3774.

Dipyruvintriureid $C_9H_{12}O_5N_6 = CO\begin{matrix} \diagup NH\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot NH \diagdown \\ \diagdown NH\cdot CO \qquad\qquad\qquad\qquad CO\text{——}NH \diagup \end{matrix}CO$ (?) s. Syst. No. 3774.

Verbindung $C_9H_9O_6P = \left[\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——} \\ \quad > O \\ CO \end{matrix}\right]_3 P$ (?). *B.* Man leitet in eine ätherische Brenztraubensäure-Lösung einen starken Strom von HCl und einen langsamen Strom von PH_3 (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 2919). — Nadeln. Sublimiert, ohne zu schmelzen, in langen dünnen Fäden. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Unzersetzt löslich in Essigsäure. — Löst sich in Alkalien unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Brenztraubensäure und PH_3. Beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff oder mit Benzoylchlorid wird Phosphor abgeschieden. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Anilin, mit 2 Mol. Toluylendiamin, mit 3 Mol. Phenylhydrazin.

Verbindung $C_{21}H_{23}O_6N_2P = C_9H_9O_6P + 2C_6H_5\cdot NH_2$. *B.* Man verteilt die Verbindung $C_9H_9O_6P$ (S. 613) in Alkohol und tröpfelt 2 Mol.-Gew. Anilin hinzu (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 2923). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Suspension oder die alkoholische Lösung findet Zersetzung unter Abscheidung von rotem Phosphor und Bildung einer phosphorfreien Verbindung statt. Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{23}O_2N_5$.

Verbindung $C_{23}H_{29}O_6N_4P = C_9H_9O_6P + 2\,C_7H_{10}N_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_9H_9O_6P$ (S. 613) und einer alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Toluylendiamin (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 2924). — Krystallinisch. Schmilzt bei 178° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{27}H_{33}O_6N_6P = C_9H_9O_6P + 3C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_9H_9O_6P$ (S. 613) und einer alkoholischen Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 2921). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Funktionelle Derivate der Brenztraubensäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carbonylfunktion entstanden sind.

Anhydro-bis-[$\alpha.\alpha$-dioxy-propionsäure], $\alpha.\alpha'$-Dioxy-diäthyläther-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure $C_6H_{10}O_7 = [CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)]_2O$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz der α'-Chlor-α-oxy-diäthyläther-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure $HO_2C\cdot CCl(CH_3)\cdot O\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$ (s. u.) mit Wasser und behandelt das entstandene Kaliumsalz mit konz. Salzsäure (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 518). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Äther. — $K_2C_6H_8O_7$.

Schwefligsäureadditionsprodukt der Brenztraubensäure $C_3H_6O_6S = CH_3\cdot C(OH)(O\cdot SO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhält die Salze durch Hinzufügen von Brenztraubensäure zu den Lösungen von Sulfiten oder durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösungen von brenztraubensauren Salzen (CLEWING, *J. pr.* [2] **17**, 241). — Die Salze sind krystallinisch, ziemlich beständig und in Wasser leicht löslich (CL.). Sie werden durch Bariumchlorid nicht gefällt und entwickeln auf Zusatz starker Mineralsäuren Schwefeldioxyd (CL.). — $NH_4C_3H_5O_6S$. *B.* Aus 50 g Brenztraubensäure und 90 ccm einer 50%igen Ammoniumdisulfitlösung (DE JONG, *R.* **21**, 308). Hygroskopische Nadeln, die mit salzsaurem Phenylhydrazin Brenztraubensäurehydrazon liefern. — $(NH_4)_2C_3H_4O_6S + H_2O$. *B.* Man neutralisiert 50 g Brenztraubensäure mit 36 g $(NH_4)_2CO_3$ und versetzt mit 90 ccm einer 50%igen Ammoniumdisulfitlösung (DE JONG). Mikroskopische Nadeln, die mit salzsaurem Phenylhydrazin das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure liefern. — $NaC_3H_5O_6S$. Entwickelt beim Kochen mit Wasser SO_2 (CLEWING, *J. pr.* [2] **17**, 250). — $Na_2C_3H_4O_6S + H_2O$. Rhombisch bipyramidale (DE JONG, *R.* **20**, 87; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 226) Krystalle. Krystallisiert auch mit $1^1/_2\,H_2O$ (CL., *J. pr.* [2] **17**, 246). Bläht sich beim Erhitzen schlangenförmig auf (CL.). 100 Tle. kaltes Wasser lösen 26,6 Tle. trocknes Salz (CL., *J. pr.* [2] **17**, 252). Liefert mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure, mit wenig überschüssiger Salzsäure die α-Keto-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (DE JONG). — $KC_3H_5O_6S$. Oktaeder. 100 Tle. Wasser von 17° lösen 44,9 Tle. (CL., *J. pr.* [2] **17**, 253). — $K_2C_3H_4O_6S + H_2O$. 100 Tle. Wasser von 17,5° lösen 32,6 Tle. trocknes Salz (CL., *J. pr.* [2] **17**, 250). — $CaC_3H_4O_6S + 1^1/_2\,H_2O$. Feine Nadeln, sehr beständig (CL., *J. pr.* [2] **17**, 253). — $Ca(C_3H_3O_3)_2 + 4\,CaC_3H_4O_6S + 24\,H_2O$. 100 Tle. Wasser von 17° lösen 4,1 Tle. (CL., *J. pr.* [2] **17**, 260). — $Ca(HSO_3)_2 + 4\,CaC_3H_4O_6S + 15\,H_2O$. 100 Tle. Wasser von 17° lösen 143 Tle. (CL., *J. pr.* [2] **17**, 260). — $SrC_3H_4O_6S + 2^1/_2\,H_2O$ (CL., *J. pr.* [2] **17**, 260). — $BaC_3H_4O_6S$. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 1,7 Tle. und bei 100° 7,5 Tle. Salz (CL., *J. pr.* [2] **17**, 262).

α'-Chlor-α-oxy-diäthyläther-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure $C_6H_9O_6Cl = HO_2C\cdot CCl(CH_3)\cdot O\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stündigem gelinden Erwärmen von 10 g festem Acetonchloroform $(CH_3)_2C(OH)\cdot CCl_3$ mit 100 g konz. Schwefelsäure (WILLGERODT, SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 515). — Federförmige Krystalle. F: 31,5°. Kp: 183°. Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge entsteht $\alpha.\alpha'$-Dioxy-diäthyläther-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure $[CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)]_2O$ (s. o.). — $CuC_6H_7O_6Cl + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_6H_7O_6Cl + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $PbC_6H_7O_6Cl + 2H_2O$. Glänzende Blättchen.

$\alpha.\alpha$-Bis-[carbäthoxyamino]-propionsäure, $\alpha.\alpha$-Diurethano-propionsäure $C_9H_{16}O_6N_2 = CH_3\cdot C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Urethan auf Brenztraubensäure (SIMON, *C. r.* **133**, 535; **142**, 790; *A. ch.* [8] **8**, 470). — Krystalle. F: 139° (S., *A. ch.* [8] **8**, 473). Kp: 180° (Zers.); siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt (S., *A. ch.* [8] **8**, 473). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Chloroform, ziemlich in Essigsäure, löslich

in warmem Essigsäureanhydrid, unlöslich in Wasser (S., *C. r.* **142**, 790). 100 g 95%igen Alkohols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 133 g Säure; bleibt eine Lösung in 95%igem Alkohol längere Zeit stehen, so beginnt das im Alkohol enthaltene Wasser die Säure teilweise zu zersetzen (SIMON, *A. ch.* [8] **8**, 473). — Wird durch Wasser allmählich in Brenztraubensäure und Urethan zersetzt (S., *A. ch.* [8] **8**, 474). — $NH_4C_9H_{15}O_6N_2$. Krystallinisch, beständig in wäßr. Lösung (S., *A. ch.* [8] **8**, 494). — $NaC_9H_{15}O_6N_2$. Sehr zerfließliche Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S., *A. ch.* [8] **8**, 494). — $KC_9H_{15}O_6N_2 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen; wird im Vakuum oder bei 110—120° wasserfrei (S., *A. ch.* [8] **8**, 488). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S., *A. ch.* [8] **8**, 488). In der konz. wäßr. Lösung erzeugen verschiedene Metallsalze Niederschläge. In der verdünnten wäßr. Lösung ruft nur Mercurinitrat einen weißen, im Überschuß eines jeden der beiden Reagenzien löslichen Niederschlag hervor (S., *C. r.* **142**, 893; *A. ch.* [8] **8**, 486). — $AgC_9H_{15}O_6N_2$. Löslich in siedender Silbernitratlösung, aus der das Salz beim Erkalten krystallisiert. Beginnt bei 110—115° sich zu zersetzen; wird bereits durch kaltes Wasser langsam reduziert (S., *A. ch.* [8] **8**, 495). — $Mg(C_9H_{15}O_6N_2)_2$ (S., *A. ch.* [8] **8**, 496). — $Ba(C_9H_{15}O_6N_2)_2$ (S., *A. ch.* [8] **8**, 496).

α.α-Diureido-propionsäure, Homoallantoinsäure $C_5H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brenztraubensäure auf Harnstoff in wenig Wasser (SIMON, *C. r.* **133**, 587). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 155°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Wird von Wasser in Harnstoff und Brenztraubensäure gespalten. Löslich in konz. Salzsäure unter hydrolytischer Spaltung; beim Verdunsten der Lösung in der Kälte hinterbleibt Dipyruvintriureid $\left[OC\begin{matrix}\diagup NH\cdot C(CH_3)\cdot NH- \\ \diagdown NH\cdot CO\quad\quad\end{matrix}\right]_2 CO$ (?) (Syst. No. 3774) (S., *C. r.* **136**, 506). — $KC_5H_9O_4N_4 + H_2O$. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (S., *C. r.* **133**, 588).

Propanoxim-(2)-säure, α-Oximino-propionsäure, α-Isonitroso-propionsäure, Brenztraubensäure-oxim $C_3H_5O_3N = \begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ N\cdot OH\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 50. — *B.* Bei 3-tägigem Stehen des Äthylesters (s. S. 617) mit überschüssiger Kalilauge in der Kälte (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 694); man neutralisiert die Lösung mit Salpetersäure genau, fällt mit Silbernitrat und zerlegt das Silbersalz durch verdünnte Salzsäure (GUTKNECHT, *B.* **13**, 1117). Beim Versetzen einer Lösung von brenztraubensaurem Natrium mit Hydroxylaminlösung (V. MEY., JANNY, *B.* **15**, 1527). Bei 8-tägigem Erwärmen von α-Brom-propionsäure mit Hydroxylamin auf 60° (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 297). — Kleine Krystallkörner. Nicht schmelzbar (V. MEY., Z.; v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1551) und nicht flüchtig (V. MEY., Z.). Zersetzt sich bei 177° (V. MEY., Z.), 178° (v. MIL., PLÖ.), 180—181° (INGLIS, KNIGHT, *Soc.* **93**, 1596) unter heftiger Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Äther, leicht in Wasser und Alkohol (V. MEY., Z.). Löslich in Essigester (H., W., *A.* **289**, 297), schwer löslich in Wasser und kaltem Essigsäureanhydrid (H., *B.* **24**, 50). Löst sich in Alkalien ohne Färbung (V. MEY., Z.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,14\times10^{-4}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 7), $5,0\times10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 651), $4,7\times10^{-4}$ (I., KN.). — Zersetzt kohlensaure Salze (V. MEY., Z.). Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkalien nicht verändert (H., *B.* **24**, 50). Wird von alkalischer Permanganatlösung zu Äthylnitrolsäure $CH_3\cdot CH(NO)(NO_2)$ oxydiert (GU., *B.* **13**, 1119). Diese entsteht auch durch Einw. von N_2O_4 in Äther (PONZIO, *G.* **33** I, 510). α-Isonitroso-propionsäure wird von Zinn und Salzsäure zu α-Amino-propionsäure reduziert (GU., *B.* **13**, 1118). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetonitril (H., *B.* **24**, 50). Gibt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion (V. MEY., Z.).

$KC_3H_4O_3N + H_2O$. Blätter. Hinterläßt bei 110° fast reine Pottasche (GU.). — $Cu(C_3H_4O_3N)_2$ (bei 110°). Blaugrüne Krusten (GU.). — $AgC_3H_4O_3N$. Weißes, in Wasser unlösliches Pulver (V. MEY., Z.). — $Ba(C_3H_4O_3N)_2$. Prismatische Körner. Löslich in Wasser (GU.).

α-Acetoximino-propionsäure, Brenztraubensäure-oximacetat $C_5H_7O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Isonitroso-propionsäure und Acetylchlorid (HANTZSCH, *B.* **24**, 51). — Krystalle. Schmilzt bei 60° unter Gasentwicklung. — Wird von Kaliumcarbonat schon bei 0° in Essigsäure, CO_2 und Acetonitril zerlegt.

Brenztraubensäurederivat der Hydroxylamin-O-essigsäure, „Oximinopropionacetsäure" $C_5H_7O_5N = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure-oxim mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und 3 Mol.-Gew. Kalilauge auf 55°; man extrahiert das mit Schwefelsäure angesäuerte Produkt wiederholt mit Äther (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 303). — Krystalle (aus Benzol-Äther). F: 130—132°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht α-Amino-propionsäure. — $Ag_2C_5H_5O_5N$. Krystalle (aus heißem Wasser).

α-Hydrazi-propionsäure $C_3H_6O_2N_2 = CH_3\cdot C\left(\begin{smallmatrix}NH\\ |\\ NH\end{smallmatrix}\right)\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 3641.

Aminoguanidinderivat der Brenztraubensäure, Brenztraubensäure-guanylhydrazon $C_4H_8O_2N_4 = CH_3\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht durch Einw. von Aminoguanidinnitrat auf Brenztraubensäure in wäßr. Lösung (WEDEKIND, BRONSTEIN, *A.* **307**, 297). — $Ag_2C_4H_6O_2N_4$. Gelblich weißer Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen. — $C_4H_8O_2N_4 + HNO_3$. Farblose Nadeln (aus heißem Wasser) mit $^1/_2$ Mol. H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 206°. Gibt beim Erwärmen mit gesättigter Natriumacetatlösung die trimere Verbindung $C_{12}H_{24}O_6N_{12}$ (?) (s. u.).

Trimeres Brenztraubensäure-guanylhydrazon $C_{12}H_{24}O_6N_{12}$ =
$CO\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_3\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3):N$
$O\cdot NH_3\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot NH_3\cdot C(:NH)\cdot NH$ (?). *B.* Durch 1-stündiges Erwärmen des salpetersauren Brenztraubensäure-guanylhydrazons mit gesättigter Natriumacetatlösung (WEDEKIND, BRONSTEIN, *A.* **307**, 298). — Krystallinisches Pulver (aus heißem Wasser). Schmilzt oberhalb 360°. (Färbt sich bei 340° schwärzlich und sintert bei 350° bis 360°.) Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig. — Wird durch verdünnte Mineralsäuren und durch Alkalien zu der monomeren Verbindung $CH_3\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (s. o.) aufgespalten.

b) Derivate, die durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxyl- und Carbonylfunktion) entstanden sind.

Brenztraubensäure-methylester $C_4H_6O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Brenztraubensäure und CH_3I (OPPENHEIM, *B.* **5**, 1051). — Kp: 134—137°. D°: 1,154.

α-Oximino-propionsäure-methylester, α-Isonitroso-propionsäure-methylester, Brenztraubensäure-methylester-oxim $C_4H_7O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben einer Verbindung $C_8H_{12}O_7N_2$ (s. Bd. II, S. 255) durch Erhitzen von α-Brom-propionsäure-methylester und $NaNO_2$ in Methylalkohol (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 297, vgl. LE., *Bl.* [3] **11**, 886). Durch Einw. von Bleikammerkrystallen auf Methylacetessigsäuremethylester; Ausbeute 65% (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1070; vgl. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1054). — Nadeln (aus Äther). F: 68—69° (Lo.), 69° (LE.). Kp_{14}: 122—123° (Lo.). — $AgC_4H_6O_3N$. Niederschlag (Lo.).

α-Acetoximino-propionsäure-methylester, Brenztraubensäure-methylester-oximacetat $C_6H_9O_4N = CH_3\cdot C(N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 1—2-stündiges Erhitzen des α-Oximino-propionsäure-methylesters mit Acetylchlorid am Rückflußkühler (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1070). — F: 42°. Kp_{14}: 126°.

α-[Butyryloximino]-propionsäure-methylester, Brenztraubensäure-methylester-oximbutyrat $C_8H_{13}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Acetat (s. o.) (Lo., *Bl.* [3] **31**, 1070). — Kp_{16}: 153—155°.

Dinitrosodilactylsäure-dimethylester (?) $C_8H_{12}O_7N_2 = O[\cdot C(NO)(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$ (?) s. Bd. II, S. 255.

Brenztraubensäure-äthylester $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *Darst.* Man kocht einige Stunden lang 1 Mol.-Gew. krystallisierte Brenztraubensäure mit 1 Mol.-Gew. absolutem Alkohol und fraktioniert dann im Vakuum (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 477; vgl. BÖTTINGER, *B.* **14**, 317; GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 377). — Flüssig. Kp: 155°; Kp_{18-20}: 66° (SI.; vgl. STEUDE, *A.* **261**, 25); Kp: 144° (GENVR.). D^{14}: 1,080 (SI.). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 493. — Bleibt der mit Chlorwasserstoff gesättigte Ester 14 Tage stehen, so entsteht 2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-disäurediäthylester (GENVR.). Zerfällt mit Wasser rasch in Brenztraubensäure und Alkohol (BÖ.). Liefert mit Phosphorpentachlorid ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorpropionsäureäthylester (SEISSL, *A.* **249**, 300). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumdisulfit: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 495. Bei der gleichzeitigen Einw. von Ammoniak und Hydroxylamin entsteht α-Oximino-propionhydroxamsäure $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)(OH)$ (WHITELEY, *Soc.* **77**, 1046). Kondensiert sich mit Äthylmercaptan in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu α.α-Bis-[äthylthio]-propionsäureäthylester $CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (POSNER, *B.* **32**, 2804). Liefert beim Zusammenbringen mit der gleichen Gewichtsmenge Harnstoff in heißer alkoholischer Lösung Homoallantoinsäureäthylester (S. 617) (SI., *C. r.* **138**, 372). Bildet mit der äquimolekularen Menge p-Toluidin die Verbindungen
$C_7H_7\cdot N:C$——————CH_2
OC—$N(C_7H_7)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und $CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(NH\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_7H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; mit Anilin verläuft die Reaktion in analoger Weise (SI., *C. r.* **147**, 125; vgl. *A. ch.* [7] **9**, 490, 493).

a.a-**Diäthoxy-propionsäure-äthylester, Brenztraubensäure-äthylester-diäthylacetal** $C_9H_{18}O_4 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brenztraubensäureäthylester und Triäthylorthoformiat (CLAISEN, *B.* **29**, 2932). Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Brenztraubensäureäthylester mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte (CL., *B.* **31**, 1012). — Siedet bei 190—191° unter geringer Zersetzung (CL., *B.* **31**, 1020). — Liefert bei der Einw. von P_2O_5 in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin *a*-Äthoxy-acrylsäureester (CL., *B.* **29**, 2932; **31**, 1020).

a.a-**Bis-[carbäthoxyamino]-propionsäure-äthylester, *a.a*-Diurethano-propionsäure-äthylester** $C_{11}H_{20}O_6N_2 = CH_3\cdot C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus *a.a*-Diurethano-propionsäure (S. 614) und Alkohol oder aus Urethan und Brenztraubensäureäthylester oder schließlich aus Brenztraubensäure, Urethan und Alkohol durch Einleiten von HCl (SIMON, *C. r.* **142**, 893; *A. ch.* [8] **8**, 496). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (S., *A. ch.* [8] **8**, 498). Kp_{10}: 173°; sublimiert bereits unterhalb dieser Temperatur (S., *A. ch.* [8] **8**, 498). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser (S., *A. ch.* [8] **8**, 498); löslich in Eisessig (S., *C. r.* **133**, 537). — Wird durch siedendes Wasser nicht verändert (S., *A. ch.* [8] **8**, 499). Wird durch siedende wäßr. Kalilauge zu *a.a*-Diurethano-propionsäure verseift, durch siedende verdünnte Salzsäure in Brenztraubensäure, Alkohol und Urethan zerlegt (S., *A. ch.* [8] **8**, 500).

a.a-**Diureido-propionsäure-äthylester, Homoallantoinsäure-äthylester** $C_7H_{14}O_4N_4 = CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenbringen gleicher Gewichtsmengen von Harnstoff und Brenztraubensäureäthylester in heißer alkoholischer Lösung (SIMON, *C. r.* **138**, 372). — Krystalle. Zersetzt sich gegen 200°. Unlöslich in kaltem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in pyridinhaltigem Alkohol. — Wird durch siedendes Wasser gelöst unter Spaltung in Harnstoff und Brenztraubensäureäthylester. Löst sich in konz. Salzsäure unter Bildung von Brenztraubensäure und Dipyruvintriureid $\left[OC\begin{matrix}\diagup NH\cdot C(CH_3)\cdot NH - \\ \diagdown NH\cdot CO\end{matrix}\right]_2 CO$ (?) (Syst. No. 3774). Wird von konz. Ammoniak oder Methylaminlösung langsam aufgenommen; die Lösungen scheiden beim Stehen Pyvuril $OC\begin{matrix}\diagup NH\cdot C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ \diagdown NH\cdot CO\end{matrix}$ (?) (Syst. No. 3774) ab. Wird durch siedende alkoholische Kalilauge in Pyvurilkalium verwandelt.

a-**Oximino-propionsäure-äthylester, *a*-Isonitroso-propionsäure-äthylester, Brenztraubensäure-äthylester-oxim** $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Durch Schütteln von *a*-Nitroso-propionsäureäthylester mit Sodalösung (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1892). Beim Behandeln einer stark mit Wasser verdünnten Lösung von Methylacetessigester in alkoholischer Kalilauge mit salpetriger Säure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 693; vgl. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1053). Aus Methylacetessigester oder Methylmalonsäureester durch Behandlung mit Äthylnitrit und Natriumäthylat in gekühlter alkoholischer Lösung; Ausbeute 75% (DIECKMANN, GROENEVELD, *B.* **33**, 600 Anm. 2). Beim Behandeln von Methylmalonsäureester mit salpetriger Säure (BERGREEN, *B.* **20**, 533). Bei 10-tägigem Stehen von 100 g *a*-Brom-propionsäureester mit 300 g Alkohol und 100 g Natriumnitrit, gelöst in 300 g Wasser (LEPERCQ, *Bl.* [3] **9**, 630; **11**, 295, 886). Beim Kochen von Dinitrososuccinylobernsteinsäurediäthylester $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(NO)\cdot CO\cdot CH_2 \\ CH_2-CO-C(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ mit Wasser durch Zersetzung des zunächst gebildeten anti-Isonitrosobernsteinsäuremonoäthylesters $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 292) (EBERT, *A.* **229**, 61). Aus anti-Isonitrosobernsteinsäuremonoäthylester durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt (E., *A.* **229**, 67; CRAMER, *B.* **24**, 1204; vgl. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1881) oder durch Erwärmen mit Wasser (E., *A.* **229**, 63; CR.). — *Darst.* Man löst 2 Tle. Kaliumhydroxyd in 3 Tln. Wasser und gibt ziemlich viel Alkohol und dann 5 Tle. Methylacetessigester hinzu; nun verdünnt man stark mit Wasser, fügt $5^1/_2$ Tle. (55%iges) Kaliumnitrit in wäßr. Lösung hinzu, säuert mit Schwefelsäure an und macht wieder mit Kali alkalisch. Man entfernt durch Ausschütteln mit Äther unangegriffenen Methylacetessigester, säuert sofort mit Schwefelsäure an und zieht mit Äther den *a*-Oximino-propionsäureester aus (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 693). Man läßt auf Methylacetessigester in konz. Schwefelsäure eine Lösung von Bleikammerkrystallen in konz. Schwefelsäure bei 0° einwirken (INGLIS, KNIGHT, *Soc.* **93**, 1595; vgl. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1055).

Prismen oder Nadeln. F: 93—94° (DI., GR.), 94° (V. MEY., Z.; LEP.), 94—95° (SCHM., WID.). Schwärzt sich gegen 200° (LEP.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (korr.) (V. MEY., Z.), bei 213° (LEP.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser (V. MEY., Z.). — Gibt bei der Elektrolyse in 2,5%iger wäßr. Lösung unter Zusatz einer geringen Menge Pottasche *a.a'*-Dinitroso-*a.a'*-dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester (ULPIANI, RODANO, *R. A. L.* [5] **14** II, 604; *G.* **36** II, 84). Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht *a*-Oximino-

propionsäure (S. 615) (V. MEY., Z.). Gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure keine Farbenreaktion (V. MEY., Z.).

α-Nitroso-propionsäure-äthylester $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CH(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. Bd. II, S. 262.

Brenztraubensäure-äthylester-cyanacetylhydrazon $C_8H_{11}O_3N_3 = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Cyanacethydrazid in einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäureäthylester (ROTHENBURG, *B.* **27**, 688). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 144°.

Brenztraubensäure-äthylester-semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäureäthylester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Oxydation mit $KMnO_4$ (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 87). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt bei 206° (TH., B.), 204—205° (SIMON, *C. r.* **133**, 589) unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol (TH., B.).

Brenztraubensäure-propylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp: 166° (HENRY, *C.* **1902** II, 1403).

Brenztraubensäure-propylester-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäurepropylester durch Kaliumpermanganat (BAILEY, *Am.* **28**, 397). — F: 178°.

Brenztraubensäure-d-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Brenztraubensäure mit d-Amylalkohol (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 498). Aus Brenztraubensäure und d-Amylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (MC KENZIE, MÜLLER, *Soc.* **95**, 545). — Nach Amylacetat riechendes Öl. Kp: 185—186°; Kp_{16}: 85—86° (SIMON, *Bl.* [3] **11**, 765); Kp_{10}: 81—82° (MC K., M.). D^{15}: 0,984 (S.); D_4^{13}: 0,9724 (MC K., M.). n_D^{15}: 1,4206 (S., *A. ch.* [7] **9**, 500). $[\alpha]_D^{13}$: +4,7° (MC K., M.); $[\alpha]_D^{15}$: +3,25° (S., *A. ch.* [7] **9**, 500); $[\alpha]_D^{15}$: +3,26° (in Eisessig; p = 15); $[\alpha]_D^{15}$: +3,21° (in Essigester; p = 25) (S., *A. ch.* [7] **9**, 500). — Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther: MC K., M., *Soc.* **95**, 545. Einw. von GRIGNARDschen Lösungen: MC K., M., *Soc.* **95**, 545.

Brenztraubensäure-dl-amylester-semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$ (vgl. Bd. I, S. 388). F: 151,5° (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* **25**, 1098).

Brenztraubensäure-isoamylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 185°; Kp_{14}: 86°; D^{17}: 0,978 (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 481). — Die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid führt zu α-Oxy-isobuttersäure-isoamylester (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **27**, 553).

Brenztraubensäure-[tert.-butyl-carbin]-ester-semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. F: 168° (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 985).

Brenztraubensäure-[methyl-hexyl-carbin]-ester-semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. F: 118—119° (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 985).

Brenztraubensäure-[propyl-butyl-carbin]-ester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp_{10}: 108—110° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1700; *Bl.* [3] **35**, 646).

Brenztraubensäure-[propyl-butyl-carbin]-ester-semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 96° (B., L., *C. r.* **140**, 1700; *Bl.* [3] **35**, 646).

Brenztraubensäureester des 2.6-Dimethyl-octanols-(8) $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{13}: 140—145° (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1209).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des 2.6-Dimethyl-octanols-(8) $C_{14}H_{27}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 124° (BOU., BL., *Bl.* [3] **31**, 1209).

Brenztraubensäureester des Citronellol-dihydrids $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$ (vgl. Bd. I, S. 426). Kp_{13}: 144—146° (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1303).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Citronellol-dihydrids $C_{14}H_{27}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. F: 124—125° (H., M., *C. r.* **140**, 1303).

Brenztraubensäureester des Dodecanols-(6) $C_{15}H_{28}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{10}: 150—152° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1700; *Bl.* [3] **35**, 648).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Dodecanols-(6) $C_{16}H_{31}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Krystalle. F: 93° bis 94° (Quecksilberbad). Schwer löslich in Petroläther (B., L., *C. r.* **140**, 1700; *Bl.* [3] **35**, 648).

Brenztraubensäure-allylester $C_6H_8O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 165°; Kp_{14}: 65°. $D^{17,5}$: 1,082 (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 482; *A. ch.* [7] **9**, 500).

Brenztraubensäureester des inaktiven Rhodinols $C_{13}H_{22}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. Öl von eigenartigem Geruch. Kp_{10}: 143° (BOUVEAULT, GOURMAND, *C. r.* **138**, 1701).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des inaktiven Rhodinols $C_{14}H_{25}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. F: 112° (B., G., *C. r.* **138**, 1701).

Semicarbazon des Brenztraubensäureesters des Trimethylenglykol-monoäthyläthers $C_9H_{17}O_4N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 127—128° (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1211).

Monobrenztraubensäureester des α-Octandiols-(4.5) $C_{11}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (vgl. Bd. I, S. 490). Kp_{10}: 152—155° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 647).

Monobrenztraubensäureester des Glycerins $C_6H_{10}O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Metallverbindungen dieses Esters entstehen beim Versetzen von Brenztraubensäureglycidester mit Basen in der Kälte (ERHART, *M.* **6**, 513). — $KC_6H_9O_5$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. — $Cu(C_6H_9O_5)_2 + 3H_2O$. Tiefblaue glänzende Krusten. Löslich in kaltem Wasser. — $AgC_6H_9O_5$. Nadeln. — $Ca(C_6H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Glänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Brenztraubensäureester des Acetols $C_6H_8O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. F: 152—153° (HENRY, *C.* **1904** II, 302; *R.* **23**, 345).

Brenztraubensäureester des Butyroins $C_{11}H_{18}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{12}: 134—138° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1699; *Bl.* [3] **35**, 640).

Verbindung $C_{12}H_{19}O_3N_3$. *B.* Aus dem Brenztraubensäureester des Butyroins und Semicarbazid (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1699; *Bl.* [3] **35**, 640). — Nadeln (aus Essigester). F: 147—148° (korr.) (Quecksilberbad). Sehr schwer löslich in Petroläther, schwer in Äther; löslich in Alkohol und in Essigester.

α.α-Dichlor-propionsäure-brenztraubensäure-anhydrid $C_6H_6O_4Cl_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von trocknem α.α-dichlor-propionsaurem Silber auf 60° (BECKURTS, OTTO, *B.* **18**, 233). — Dickliche, stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 160° bis 170°. — Zieht schon an der Luft rasch Wasser an und zerfällt dann in α.α-Dichlor-propionsäure und Brenztraubensäure. Liefert mit Alkohol α.α-Dichlor-propionsäure-äthylester und Brenztraubensäure.

α-Oximino-propionsäure-[carboxymethyl]-ester, [α-Oximino-propionyl]-glykolsäure $C_5H_7O_5N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen einer konz. Lösung von 8 Tln. Natriumnitrit in eine Suspension von 10 Tln. Tetrinsäure $\begin{matrix} H_2C\cdot O\cdot CO \\ HO\cdot C = C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2475) in 20 Tln. Wasser (WOLFF, *A.* **288**, 31). Bei allmählichem Einleiten von salpetriger Säure in eine Suspension von Tetrinsäure in 6 Tln. Wasser unter Umschütteln (W.). Beim Kochen von Nitrosotetrinsäure mit Natriumacetat (W.). — Prismen (aus Wasser). Krystallisiert bisweilen in wasserhaltigen Nadeln oder Tafeln, die an der Luft fast augenblicklich verwittern. Schmilzt bei 165° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser. Löslich in konz. Salpetersäure mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Glykolsäure und α-Oximino-propionsäure. Beim Erwärmen mit konz. Ammoniak entstehen Glykolsäure und α-Oximino-propionsäureamid. — $NaC_5H_6O_5N + H_2O$. Glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_5H_6O_5N$. Nadeln. Glänzende Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser.

α-Acetoximino-propionsäure-[carboxymethyl]-ester $C_7H_9O_6N = CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oximino-propionsäure-carboxymethylester und Essigsäureanhydrid (WOLFF, *A.* **288**, 34). — Krystalle (aus Benzol). F: 105°.

Propanonamid, Brenztraubensäureamid $C_3H_5O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man versetzt durch Eiswasser abgekühltes Acetylcyanid (s. u.) mit der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure (D: 1,2) (CLAISEN, SHADWELL, *B.* **11**, 1566). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 124—125°. Sublimiert schon von 100° ab. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und heißem Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol und noch weniger in kaltem Benzol. — Zerfällt beim Erwärmen mit wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in Salmiak und Brenztraubensäure.

Propanoxim-(2)-amid-(1), α-Oximino-propionsäureamid, Oxim des Brenztraubensäureamids $C_3H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt das Additionsprodukt aus Acetaldoxim und Blausäure mit konz. Schwefelsäure in der Kälte (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1551). Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung von 1 Tl. Brenztraubensäureester und 2 Tln. Hydroxylamin unter Kühlung (HANTZSCH, URBAHN, *B.* **28**, 766). Aus dem Oxim des Brenztraubensäureesters (S. 617) und NH_3 (WHITELEY, *Soc.* **77**, 1045). Beim Auflösen von Nitrosotetrinsäure $\begin{array}{l} H_2C \cdot O \cdot CO \\ OC \text{---} C(CH_3) \cdot NO \end{array}$ (Syst. No. 2475) in konz. Ammoniak, wie auch beim Erwärmen von α-Oximino-propionsäure-[carboxymethyl]-ester (S. 619) mit überschüssigem konz. Ammoniak (WOLFF, *A.* **288**, 29). — Tafeln oder Prismen (aus heißem Wasser). F: 178,5° (Zers.) (v. M., P.), 176—177° (WH.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, ziemlich schwer in Äther (H., U.). Wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt (H., U.).

Brenztraubensäure-amid-semicarbazon $C_4H_8O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäureamid durch $KMnO_4$ (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 86). — Krystallpulver. F: 230° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Propanonnitril, Brenztraubensäurenitril, Acetylcyanid $C_3H_3ON = CH_3 \cdot CO \cdot CN$. *B.* Aus Acetylchlorid und Silbercyanid im geschlossenen Rohr bei 100° (HÜBNER, *A.* **120**, 334). Aus Isonitrosoaceton und Acetylchlorid in der Wärme (CLAISEN, MANASSE, *B.* **20**, 2196). — Kp: 93° (H.). — Geht beim Behandeln mit konz. Salzsäure in Brenztraubensäureamid über (C., M.). Geht bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Ätzkali oder Natrium in α-Acetoxy-isobernsteinsäure-dinitril (S. 441) über (H., *A.* **120**, 335; vgl. *A.* **124**, 315).

„Dimolekulares Acetylcyanid", α-Acetoxy-isobernsteinsäure-dinitril $C_6H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(CN)_2$ s. S. 441.

Brenztraubensäure-nitril-semicarbazon $C_4H_6ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Oxydation von α-Semicarbazino-propionsäurenitril in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 85). — Krystallpulver. Schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

α-Oximino-propionhydroxamsäure, Brenztraubenhydroxamsäure-oxim $C_3H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Bei der gleichzeitigen Einw. von Hydroxylamin und Ammoniak auf Brenztraubensäureäthylester (WHITELEY, *Soc.* **77**, 1046). — Krystalle. F: 143° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äthylacetat, Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther, Chloroform. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag.

1-Chlor-propanon-(2)-oxim-(1), α-Chlor-α-isonitroso-aceton, Brenztraubenhydroximsäure-chlorid $C_3H_4O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl:N \cdot OH$. *B.* Aus Isonitrosoaceton durch Einleiten von Chlor in die $CHCl_3$-Lösung (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 98) oder besser durch Zusatz der berechneten Menge Chlor in CCl_4 zu der ätherischen Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 68). Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Aceton mit 1 Mol.-Gew. Äthylnitrit und gesättigter alkoholischer Salzsäure (KISSEL, Ж. **27**, 121; *J.* **1895**, 1269). Aus dem Chlorierungsprodukt des Acetons und rauchender Salpetersäure (GLUTZ, *J. pr.* [2] **1**, 142; vgl. PONZIO, *G.* **37** II, 41). Beim Erwärmen des Öles, das bei der Einw. von salpetriger Säure auf Aceton entsteht, $[(CH_3)_2C(O \cdot NO_2) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3\ ?]$, mit mäßig konzentrierter Salzsäure (SANDMEYER, *B.* **20**, 640). Aus Acetylmethylnitrolsäure (S. 621) durch kalte konzentrierte Salzsäure (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 224). Durch Oxydation von sek.-Propylenchlorhydrin $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ mit Salpetersäure (HENRY, *C.* **1903** II, 486). — *Darst.* Man läßt 21 ccm käufliches Aceton mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,37) und 8—10 Tropfen roter rauchender Salpetersäure 1—3 Tage lang unter mäßiger Kühlung stehen, gießt in wenig Wasser und

schüttelt mit Äther aus; die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Acetylmethylnitrolsäure löst man in 2—3 Vol. bei 0° gesättigter Salzsäure; man läßt diese Lösung zuerst bei 0°, dann einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen, gießt auf Eis und extrahiert mit Äther (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 316; vgl. PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 68).

Weiße (BARBAGLIA, *B.* **6**, 321) Krystalle (aus Benzol) (BE., SCHM.). Blättchen (aus Ligroin) HE.). F: 106—107° (BE., TR.), 107° (PO., CHA.), 109° (CL., MA.), 110° (BA.; HE.). Kp: 180—185° ((Zers.) (HE.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (BA.; HE.) und Benzol (BE., TR.). Beim Erwärmen mit Ligroin tritt geringe Zersetzung ein (KISSEL, Ж. **27**, 123). Schwer löslich in konz. Salzsäure (BE., TR.). Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (HE.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbade entstehen Chlormethylnitrolsäure und Essigsäure bezw. Oxalsäure (PONZIO, *G.* **37** II, 44; HENRY, *C.* **1903** II, 486). Einw. von Zink und Salzsäure: KI., Ж. **27**, 127; J. **1895**, 1269. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen bei 171° schmelzende Krystalle (BARBAGLIA, *B.* **6**, 321). Chlorisonitrosoaceton zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure, Ameisensäure, Hydroxylamin und Salzsäure (BE., SCHM., *A.* **277**, 318). Beim Erwärmen mit Alkalien wird HCN abgespalten (KI., Ж. **27**, 122). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Wasser entsteht Chlormethylglyoxim $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CCl:N\cdot OH$ (BE., SCHM., *A.* **277**, 320; PO., CHAR., *G.* **37** II, 68). Beim Erhitzen mit überschüssigem Silbernitrit am Rückflußkühler entsteht Diacetyl-furoxan $\begin{array}{c}CH_3\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot CH_3\\ \vdots\quad\quad\ \ \ O\\ N\cdot O\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 4641) (PO., CHA., *G.* **37** II, 69; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 44). — Die wäßr. Lösung von Chlorisonitrosoaceton wird durch $FeCl_3$ kirschrot gefärbt (KI., Ж. **27**, 122; HE.).

α-Oximino-propionhydroximsäure-chlorid, **α-Chlor-α.β-diisonitroso-propan**, **Chlor-methyl-glyoxim**, **Brenztraubenhydroximsäurechlorid-oxim** $C_3H_5O_2N_2Cl = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Aus α-Chlor-α-isonitroso-aceton und salzsaurem Hydroxylamin (SANDMEYER, *B.* **20**, 640; PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 68). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 182° (P., CH.), 182—183° (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 320). — Rauchende grüne Salpetersäure erzeugt α-Chlor-α-isonitroso-aceton.

Semicarbazon des α-Chlor-α-isonitroso-acetons, **Brenztraubenhydroximsäure-chlorid-semicarbazon** $C_4H_7O_2N_4Cl = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Aus der konz. wäßr. Lösung von α-Chlor-α-isonitroso-aceton durch Zusatz der berechneten Menge salzsaurem Semicarbazid (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 70). — Prismen. Schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther; löslich in Wasser unter Zersetzung.

1-Brom-propanon-(2)-oxim-(1), **α-Brom-α-isonitroso-aceton**, **Brenztraubenhydroximsäure-bromid** $C_3H_4O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot CBr:N\cdot OH$. *B.* Man stellt aus Aceton und konzentrierter Salpetersäure Acetylmethylnitrolsäure (s. u.) her und behandelt das Rohprodukt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,94) unter Eiskühlung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 101). — Prismen (aus Benzol). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) Brommethylnitrolsäure $CBr(NO_2):N\cdot OH$, Dibromdinitromethan, Oxalsäure und etwas Tetrabromkohlenstoff.

1-Nitro-propanon-(2)-oxim-(1), **α-Nitro-α-isonitroso-aceton**, **Acetylmethylnitrolsäure** $C_3H_4O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot C(NO_2):N\cdot OH$. *B.* Man vermischt in einem Cylinder 21 ccm Aceton mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,14), bringt unter die Mischung wenig rote, rauchende Salpetersäure, stellt den Zylinder auf 8 Tage in Wasser von Zimmertemperatur und schüttelt dann mit Äther aus (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 222). Bei der Oxydation von Isonitrosoaceton mit Salpetersäure (B., TR.). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 55—62° unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin. — Unbeständig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Diacetylfuroxan (Syst. No. 4641), das mit salzsaurem Hydroxylamin in Form des Oxims $\begin{array}{c}CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C\quad C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3\\ \vdots\quad\ \ O\\ N\cdot O\cdot N\end{array}$ (TRYLLERscher Körper) isoliert werden kann. Mit konz. Salzsäure entsteht α-Chlor-α-isonitroso-aceton.

1-Nitro-propandioxim-(1.2), **α-Nitro-α.β-diisonitroso-propan**, **Nitro-methyl-glyoxim** $C_3H_5O_4N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NO_2$. *B.* Aus Acetylmethylnitrolsäure (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in wäßriger Lösung (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 320; vgl. BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 210). — Prismen oder Tafeln (aus Äther), die an der Luft sofort matt werden und dann bei 97—98° unter partieller Zersetzung schmelzen. Läßt sich nur in offenen Gefäßen längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Sehr leicht löslich in Wasser,

Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, Benzol und Petroläther. Bei der Oxydation mit grüner rauchender Salpetersäure entsteht Nitro-methylfuroxan $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C-NO_2 \\ \| \quad\quad |\!>O \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 4621). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Stickoxydul, Stickoxyd, Kohlendioxyd, Blausäure, Oxalsäure und andere Produkte. Mit Natriumdicarbonat in wäßr. Lösung entstehen Stickoxydul, Kohlendioxyd, salpetrige Säure und eine Verbindung $C_6H_8O_4N_4$ (s. u.). Kalte konz. Salzsäure erzeugt α-Chlor-α-isonitroso-aceton, Hydroxylamin, Stickoxydul und etwas Chlor-methyl-glyoxim $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CCl:N\cdot OH$ (S. 621).

Verbindung $C_6H_8O_4N_4$ [SCHMITZscher Körper] = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}C:N\cdot O \quad N\cdot OH \\ N\cdot OH \quad O\cdot N:C-C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natriumdicarbonat in eine wäßr. Lösung von α-Nitro-α.β-diisonitroso-propan (S. 621) (BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 327; *B.*, STEFFENS, *A.* **309**, 242). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 189—190° unter heftiger Zersetzung (B., St.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und den üblichen Lösungsmitteln (B., Sch.); leicht in 2 Äquivalenten Alkali; fällt bei baldigem Zusatz von Säuren [auch von Kohlensäure (B., Sch.)] unverändert wieder aus; nach längerem Stehen oder einmaligem Aufkochen tritt keine Fällung mehr ein (B., St.). — Grüne rauchende Salpetersäure erzeugt eine Verbindung $C_3H_3O_5N_3$ (s. u.) (B., Sch.). Kaliumpermanganat oxydiert sofort (B., St.). Kochende Natronlauge spaltet Ammoniak ab (B., Sch.). Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure und Essigsäure (B., St.).

Diacetylderivat $C_{10}H_{12}O_6N_4$. *B.* Aus dem SCHMITZschen Körper und 2 Mol.-Gew. Acetanhydrid beim Erwärmen (B., St., *A.* **309**, 244). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{20}H_{16}O_6N_4$. Nädelchen (aus viel siedendem Eisessig). Bräunt sich bei 200°, schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B., St., *A.* **309**, 244).

Verbindung $C_3H_3O_5N_3$. Zur Konstitution vgl.: BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 235 Anm. 36; B., STEFFENS, *A.* **309**, 253. — *B.* Beim Behandeln des SCHMITZschen Körpers $C_6H_8O_4N_4$ (s. o.) mit grüner rauchender Salpetersäure (B., SCHMITZ, *A.* **277**, 328). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113,5—115°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther.

Semicarbazon der Acetylmethylnitrolsäure $C_4H_7O_4N_5 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von NO_2 auf Isonitrosoacetonsemicarbazon (MILLS, *Chem. N.* **88**, 228). — Schmilzt bei 163—164° unter plötzlicher Zersetzung. Löslich in verdünnter Natronlauge. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

Acetat des Oxydimercuriacetons, Acetatodimercuriaceton $C_5H_6O_3Hg_2 = CH_3\cdot CO\cdot C(:Hg)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4427. — *B.* Durch Einleiten von Allylen in eine Lösung von Mercuriacetat (KUTSCHEROW, *B.* **17**, 18). — Weißer Niederschlag. Zerfällt mit Säuren.

α.α.α-Tris-[chlormercuri]-aceton $C_3H_3OCl_3Hg_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(HgCl)_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4426. — *B.* Durch Einleiten von Allylen in kalte Sublimatlösung (KUTSCHEROW, *B.* **17**, 13). — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Löslich in Salzsäure unter Bildung von $HgCl_2$ und Aceton.

Substitutionsprodukte der Brenztraubensäure und ihre funktionellen Derivate.

Dichlorpropanonsäure, β.β-Dichlor-α-oxo-propionsäure, Dichlorbrenztraubensäure $C_3H_2O_3Cl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 2 Mol.-Gew. 3.3.6.6-Tetrachlor-hexantrion-(2.4.5)-säure-(1) oder 1 Mol.-Gew. 3.6.6-Trichlor-hexantrion-(2.4.5)-säure-(1) in Sodalösung mit 2 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit stehen (HANTZSCH, *B.* **22**, 2851). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus verdünnter Salzsäure). F: 78—79°. — Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° entsteht Dichlorbrombrenztraubensäure.

β.β-Dichlor-α-imino-propionsäure bezw. **β.β-Dichlor-α-amino-acrylsäure, Dichlorbrenztraubensäureimid** $C_3H_3O_2NCl_2 = CHCl_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$ bezw. $CCl_2:C(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β-Dichlor-α-[carbäthoxyimino]-propionsäurenitril (S. 623) durch bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 0° (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4070). — Krystallisiert aus Wasser in Täfelchen mit $^1/_2$ Mol. Wasser, die bei 80° sintern und bei 113° schmelzen. Aus Alkohol werden Krystalle mit Krystallalkohol erhalten, die bei 50° zu sintern beginnen und unscharf bei ca. 70° schmelzen. Zeigt mit Alkalien eine tiefviolettblaue Färbung, die bald in Kirschrot, Purpurrot und schließlich Helleosinrot übergeht.

Dichlorpropanonnitril, β.β-Dichlor-α-oxo-propionsäure-nitril, Dichlorbrenztraubensäurenitril $C_3HONCl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot CN$. Reagiert bei der Hydrolyse bezw. Alkoholyse ziemlich heftig unter Bildung von Dichloressigsäure bezw. deren Ester und Blausäure (KÖTZ, *C.* **1909** II, 2136).

β.β-Dichlor-α-[carbäthoxyimino]-propionsäure-nitril $C_6H_6O_2N_2Cl_2 = CHCl_2\cdot C(:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$ bezw. $CCl_2:C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Acetylchloralurethan $CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung bei 0° (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4070). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 113—114°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 0° Dichlorbrenztraubensäure-imid $CHCl_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$ (S. 622).

3.3.3-Trichlor-propandiol-(2.2)-säure-(1), β.β.β-Trichlor-α.α-dioxy-propionsäure, Trichlorbrenztraubensäure-hydrat („Isotrichlorglycerinsäure") $C_3H_3O_4Cl_3 = CCl_3\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Gallussäure (Salicylsäure oder Phenol) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SCHREDER, *A.* **177**, 282). Beim Behandeln von Trichloracetylcyanid (s. u.) mit Salzsäure (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 1938). Bei oft wiederholtem Sättigen einer Lösung von Chlorfumarsäure in 6 Tln. Wasser mit Chlor (BÜCHNER, *B.* **26**, 656). — *Darst.* Man erhitzt (aus Trichloracetylcyanid dargestelltes) Trichlorbrenztraubensäureamid mit dem 6—8-fachen Gewicht an Salzsäure (D: 1,16) im geschlossenen Rohr auf 100° und schüttelt die Lösung mit Äther aus; die freie Säure wird aus Chloroform umkrystallisiert (CL., A.). — Nadeln. F: 102° (CL., A.; B.). Destilliert fast unzersetzt (SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (SCH.). Löst sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform nur bei Siedehitze (CL., A.; B.; vgl. SCH.); unlöslich in Petroläther (CL., A.; B.). Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (SCH.; CL., A.). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Milchsäure gebildet (SCH.; B.). — Zerfällt durch Einw. von Alkalien schon in der Kälte in Chloroform und Oxalsäure (SCH.; CL., A.). — $NaC_3H_2O_4Cl_3 + H_2O$ (?). Prismen (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] **20**, 198). — $Ca(C_3H_2O_4Cl_3)_2$. Nadeln, löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (SCH.). — $Ba(C_3H_2O_4Cl_3)_2$ (CL., A.). Nadeln. Löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (SCH.).

β.β.β-Trichlor-α-oxo-propionsäure-äthylester, Trichlorbrenztraubensäure-äthylester $C_5H_5O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung von Trichlorbrenztraubensäure mit Alkohol mittels HCl und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum (B., *B.* **26**, 658). — Öl. Kp_{21}: ca. 110°. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat (s. u.).

β.β.β-Trichlor-α.α-dioxy-propionsäure-äthylester, Hydrat des Trichlorbrenztraubensäureäthylesters $C_5H_7O_4Cl_3 = CCl_3\cdot C(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trichlorbrenztraubensäureäthylester beim Stehen an feuchter Luft, rascher durch Zugabe der berechneten Menge Wasser (B., *B.* **26**, 658). — Krystallinisch. F: 34,5°.

3.3.3-Trichlor-propandiol-(2.2)-amid-(1), β.β.β-Trichlor-α.α-dioxy-propionsäure-amid, Hydrat des Trichlorbrenztraubensäureamids $C_3H_4O_3NCl_3 = CCl_3\cdot C(OH)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man versetzt je 5 g auf 0° abgekühltes Trichloracetylcyanid mit so viel bei 0° gesättigter Salzsäure, daß auf 1 Mol. $CCl_3\cdot CO\cdot CN$ 2 Mol. Wasser kommen; nach 12-stündigem Stehen wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit Chloroform und krystallisiert sie aus Äther um (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 1937). — Tafeln (aus Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 126,5—127° und geht unmittelbar darauf in die Verbindung $(C_3H_2O_2NCl_3)_x$ (s. u.) über; bei sehr langsamem Erhitzen erfolgt diese Umwandlung schon unterhalb 126°. Schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin, mäßig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Aceton. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure scheidet sich die Verbindung $(C_3H_2O_2NCl_3)_x$ ab.

Verbindung $(C_3H_2O_2NCl_3)_x$. *B.* Bei längerem Erhitzen des β.β.β-Trichlor-α.α-dioxy-propionsäure-amids (s. o.) für sich auf 90—100° oder mit konz. Salzsäure (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 1937). — Pulver. F: 218°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in kleinen Blättchen und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Äther, schwieriger in Wasser, namentlich in salzsaurem.

Trichlorpropanonnitril, β.β.β-Trichlor-α-oxo-propionsäure-nitril, Trichlorbrenztraubensäurenitril, Trichloracetylcyanid $C_3ONCl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus Trichloressigsäurebromid durch Erhitzen mit Silbercyanid auf 100° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] **20**, 196) oder besser durch Kochen mit Quecksilbercyanid (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 1936). — Unangenehm riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit. Kp: 121—122° (C., A.). D^{15}: 1,559 (H.). Löslich in Äther (H.). — Wird von Wasser in heftiger Reaktion zu HCN und Trichloressigsäure zersetzt (H.). Wird von konz. Kalilauge langsam zersetzt unter Bildung von Ammoniak und Kaliumcyanid (H.). Mit konz. Salzsäure entsteht erst das Amid der β.β.β-Trichlor-α.α-dioxy-propionsäure (s. o.) und weiter diese selbst (H.; CL., A.).

Polymeres Trichlorbrenztraubensäurenitril $(C_3ONCl_3)_x$. *B.* Aus Trichloracetylbromid und Silbercyanid bei 150°, neben dem monomeren Nitril (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2]

20, 198). — Quadratische Tafeln (aus Äther-Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Blausäure. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Ammoniak.

Brompropanonsäure, β-Brom-α-oxo-propionsäure, Brombrenztraubensäure $C_3H_3O_3Br = CH_2Br \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure, 1 Mol.-Gew. Brom und etwas Wasser bei 100° (WICHELHAUS, *B.* **1**, 265; vgl. WISLICENUS, *A.* **148**, 217). — Sirup. Zersetzt sich selbst im Vakuum. Bei der Einw. von Silberoxyd in wäßr. Lösung entstehen schon in der Kälte Kohlendioxyd und Essigsäure.

2.3-Dibrom-propanol-(2)-säure-(1), α.β-Dibrom-α-oxy-propionsäure, α.β-Dibrom-milchsäure, Brom-brenztraubensäure-hydrobromid $C_3H_4O_3Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und Brom (WISLICENUS, *A.* **148**, 208). — Feste Masse. — Spaltet an feuchter Luft HBr ab unter Bildung von Brombrenztraubensäure. Beim Einleiten von Chlor in die geschmolzene Verbindung entsteht Dibrombrenztraubensäure (CLERMONT, *Bl.* [2] **19**, 103).

Brompropanonnitril, β-Brom-α-oxo-propionsäure-nitril, Brombrenztraubensäurenitril, Bromacetylcyanid $C_3H_2ONBr = CH_2Br \cdot CO \cdot CN$. *B.* Aus Bromacetylbromid und Silbercyanid in Chloroform bei 100°, neben Cyanacetylbromid; man trennt die Verbindungen durch Äther oder Chloroform, in denen Bromacetylcyanid leicht löslich ist (HÜBNER, *A.* **131**, 68). — Monokline (STRÜVER, *A.* **131**, 71) Tafeln. F: 77—79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in HCN und Bromessigsäure bezw. Bromessigester.

Dichlorbrompropanonsäure, β.β-Dichlor-β-brom-α-oxo-propionsäure, Dichlorbrombrenztraubensäure $C_3HO_3Cl_2Br = CCl_2Br \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Dichlorbrenztraubensäure mit Brom auf 120° (HANTZSCH, *B.* **22**, 2852). — Spieße mit $3H_2O$ (aus Wasser). — Zerfällt bei der Einw. von Alkalien sofort in Dichlorbrommethan und Oxalsäure.

Dibrompropanonsäure, β.β-Dibrom-α-oxo-propionsäure, Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2O_3Br_2 = CHBr_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzene α.β-Dibrom-milchsäure (s. o.) (CLERMONT, *Bl.* [2] **19**, 103). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit 2 Mol.-Gew. Brom und etwas Wasser auf 100°, neben etwas Pentabromaceton (WICHELHAUS, *A.* **152**, 265). — *Darst.* 15 g Brenztraubensäure, 10 g Wasser und 45 g Brom werden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, bis der Röhreninhalt homogen und rot geworden ist; man verdunstet in flachen Schalen bei 70° und befreit die Dibrombrenztraubensäure durch Umkrystallisieren aus Wasser von einer kleinen Menge der in Wasser schwerer löslichen Tribrombrenztraubensäure (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1236 Anm. 1; vgl. GRIMAUX, *Bl.* [2] **21**, 391).

Monoklin prismatische (BODEWIG, *J.* **1879**, 609; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 226)] Prismen mit 2 H_2O, von denen das eine an der Luft, das zweite im Vakuum über Schwefelsäure entweicht (WICHELHAUS, *A.* **152**, 267). Die entwässerte Säure krystallisiert aus trocknem Äther in feinen Nadeln (WI.; CLAISEN, SHADWELL, *B.* **11**, 1568). Schmilzt wasserfrei bei 90° (CLAI., SH.), 89—91° (WI.; GRIMAUX, *Bl.* [2] **21**, 392), 93° (CLERMONT, *Bl.* [2] **19**, 103). — Wird in wäßr. Lösung von Silberoxyd in der Kälte in viel Oxalsäure und etwas Mesoxalsäure (?) übergeführt (WI.). Die wäßr. Lösung der Dibrombrenztraubensäure bleibt auf Zusatz von konz. Ammoniak klar (Unterschied von Tribrombrenztraubensäure) (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1236 Anm. 1). Einw. von wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100°: WI. Mit Barytwasser bei 30—40° entsteht Tartronsäure (GR., *Bl.* [2] **27**, 440; *B.* **10**, 903). Mit salzsaurem Hydroxylamin in kalter wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat entsteht das Natriumsalz der α.β-Dioximino-propionsäure vom Schmelzpunkt 141—143°; durch Erwärmen der Mutterlauge auf 50—60° und Ansäuern wird eine stereoisomere α.β-Dioximino-propionsäure vom Schmelzpunkt 172° erhalten (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 905, 909). Dibrombrenztraubensäure reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von Mesoxaldehydsäure-bis-phenylhydrazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C({:}N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (NASTVOGEL, *A.* **248**, 85). Beim Vermischen von Dibrombrenztraubensäure mit Benzol und konz. Schwefelsäure in der Kälte entsteht Dibromatrolactinsäure $CHBr_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO_2H$, ebenso mit Toluol die Säure $CHBr_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1236, 1597). Dibrombrenztraubensäure geht beim Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Dibrompyvureid $\begin{matrix} CBr_2{:}C-NH \\ OC-NH \end{matrix}\!\!>CO$ (Syst. No. 3588) über (E. FISCHER, *A.* **239**, 187).

β.β-Dibrom-α-carbaminylimino-propionsäure bezw. **β.β-Dibrom-α-ureido-acrylsäure, Dibrompyvurinsäure** $C_4H_4O_3N_2Br_2 = CHBr_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ bezw. $CBr_2:C(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, *A.* **348**, 67. — *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von 1 Tl. Anhydro-ureidobernsteinsäure $\begin{matrix}HO_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH \\ OC-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3697) mit 5 Tln. Brom auf 100°, neben anderen Produkten (GRIMAUX, *A. ch.* [5] **11**, 413). Aus Brompyvureid, $\begin{matrix}CHBr:C-NH \\ OC-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$, in heißer wäßr. Lösung durch Bromwasser (GA., *A.* **348**, 65). — *Darst.* Man versetzt 1 g Pyvureidsäure, $\begin{matrix}HO_2C\cdot CH:C-NH \\ OC-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$, in wäßr. Suspension mit ca. 50 ccm Bromwasser und verdunstet die entstehende Lösung bei 50° im Vakuum (GA., *A.* **348**, 89). — Sechsseitige Blätter (aus heißem Wasser). Schmilzt nach vorangegangenem Erweichen bei 207° unter Zersetzung (GA.). Löslich in 10 Tln. kaltem Wasser und in 4—5 Tln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther (GR.). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 150° (GR.). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 80° Dibrompyvureid $\begin{matrix}CBr_2:C-NH \\ OC-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (GA., *A.* **348**, 67). Gibt bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser eine violette Verbindung, die beim Kochen rasch in einen weißen Niederschlag übergeht (GR.). Färbt sich beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak bräunlichgelb (GA., *A.* **348**, 67). Die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Silbernitrat und mit Bleinitrat krystallinische Fällungen (GA., *A.* **348**, 66). — Ammoniumsalz. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und überschüssigem Ammoniak (GA., *A.* **348**, 66).

Methylester $C_5H_6O_3N_2Br_2 = CHBr_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Dibrompyvurinsäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (GABRIEL, *A.* **348**, 66). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 208°.

β.β-Dibrom-α-imino-propionsäure-ureid bezw. **β.β-Dibrom-α-amino-acrylsäure-ureid** $C_4H_5O_2N_3Br_2 = CHBr_2\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $CBr_2:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man läßt 1 Tl. Dibrompyvureid $\begin{matrix}CBr_2:C-NH \\ OC-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3588) mit 5 Tln. bei 0° gesättigtem wäßr. Ammoniak 6—8 Stunden stehen, verdunstet die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in flachen Schalen, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus siedendem Alkohol um (E. FISCHER, *A.* **239**, 191). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Leicht löslich in warmem Wasser und in heißem Alkohol. — Zersetzt sich völlig bei längerem Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit Barytwasser entstehen viel Tartronsäure, etwas Mesoxalsäure und Aminouracil $C_4H_5O_2N_3$.

Tribrompropanonsäure, β.β.β-Tribrom-α-oxo-propionsäure, Tribrombrenztraubensäure $C_3HO_3Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine wäßr. Lösung von Brenztraubensäure oder Milchsäure bei 100° (GRIMAUX, *Bl.* [2] **21**, 391, 393). Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, Ж. **8**, 125; vgl. WICHELHAUS, *A.* **143**, 10). — Krystallisiert aus warmem Wasser in Blättchen mit $2H_2O$, die beim Erhitzen auf 100° entweichen (GR.). Schmilzt wasserhaltig bei 104°, wasserfrei bei 90° (GR.). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem; leicht löslich in Alkohol und Äther (GR.). Zerfällt mit Ammoniak oder Bleiacetat in wäßr. Lösung sofort in Bromoform und Oxalsäure (GR.). Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein (GR.).

Tribrombrenztraubensaurer Harnstoff $C_3HO_3Br_3 + CH_4ON_2 + H_2O$. Krystalle. F: 125° (BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 347; *B.* **27** Ref., 882). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_5H_7O_4N_4Br_3$. *B.* Aus Harnstoff und Tribrombrenztraubensäure (BÖTTINGER, *Ar.* **232**, 348; *B.* **27** Ref., 882). — Schmilzt bei 198—199° unter Bräunung.

Verbindung $C_5H_3O_2N_4Br_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von gleichen Teilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100° (GRIMAUX, *A. ch.* [5] **11**, 387). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Leicht löslich bei Siedehitze in Wasser und Alkohol. — Gibt mit ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte einen Niederschlag von Silberbromid und metallischem Silber.

β.β.β-Tribrom-α-oxo-propionsäure-äthylester, Tribrombrenztraubensäure-äthylester $C_5H_5O_3Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Milchsäure (KLIMENKO, Ж. **8**, 125; vgl. WICHELHAUS, *A.* **143**, 10). — Prismen (aus Äther). F: 95—97°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol, leicht löslich in Äther.

β.β.β-Tribrom-α-oxo-propionsäure-ureid, Tribrombrenztraubensäure-ureid, Tribrompyvurin $C_4H_3O_3N_2Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Dibrompyvureid $\begin{matrix} Br_2C:C\cdot NH \\ \cdot \\ OC\cdot NH \end{matrix} > CO$ mit 20 Tln. gesättigtem Bromwasser auf dem Wasserbade oder mit Salpetersäure (D: 1,4) (E. FISCHER, *A.* **239**, 189). — Blättchen. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 247° (E. F.). Ziemlich löslich in kochendem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (E. F.). — Wird durch wäßr. Ammoniak schon in der Kälte in Bromoform und Oxalsäure gespalten (E. F.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade Dibrompyvureid (GABRIEL, *A.* **348**, 64).

Derivate von Schwefelanalogen der Brenztraubensäure.

α-Oxy-α-[carboxymethyl-thio]-propionsäure $C_5H_8O_5S = CH_3\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Vermischen von Brenztraubensäure mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **19**, 1933; **21**, 485). — Krystalle (aus absolutem Äther). F: 109—110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit Wasser in Thioglykolsäure und Brenztraubensäure zerlegt. Geht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in α.α-Bis-[carboxymethyl-thio]-propionsäure $CH_3\cdot C(CO_2H)(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ über.

α.α'-Dioxy-diäthylsulfid-α.α'-dicarbonsäure $C_6H_{10}O_6S = CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot S\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Brenztraubensäure (DE JONG, *R.* **21**, 297; vgl. BÖTTINGER, *A.* **188**, 325). — Hygroskopische Nadeln. Schmilzt bei 94° unter H_2S-Entwicklung (DE J.). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol unter Zerfall in H_2S und Brenztraubensäure (DE J.).

α.α-Bisäthylthio-propionsäure, Brenztraubensäure-diäthylmercaptol $C_7H_{14}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stündigem Einleiten von Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure und 2 Mol.-Gew. Mercaptan (BRENZINGER, *H.* **16**, 585). — Übelriechendes Öl. — Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Ammoniakalische Silberlösung scheidet aber beim Erwärmen Mercaptan ab.

α.α-Bis-[carboxymethyl-thio]-propionsäure $C_7H_{10}O_6S_2 = CH_3\cdot C(CO_2H)(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Brenztraubensäure und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **19**, 1934; **21**, 484). — Krystalle (aus Äther). F: 161° bis 162°. Leicht löslich in Wasser. — Verliert beim Schmelzen CO_2 und Methylmercaptan.

α.α-Bisäthylthio-propionsäure-äthylester, Brenztraubensäure-äthylester-diäthylmercaptol $C_9H_{18}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Brenztraubensäureäthylester und Äthylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2804). — Öl.

α.α-Bisäthylsulfon-propionsäure-äthylester $C_9H_{18}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des Brenztraubensäure-äthylester-diäthylmercaptols (s. o.) mit $KMnO_4$ in kalter verdünnter Schwefelsäure (POSNER, *B.* **32**, 2804). — Salpeterähnliche Spieße (aus 50%igem Alkohol). F: 60—62°. — Geht durch Kochen mit Natronlauge in α.α-Bis-äthylsulfon-äthan $CH_3\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$ über.

2. ***Propanalsäure, β-Oxo-äthan-α-carbonsäure, β-Oxo-propionsäure, Malonaldehydsäure, Formylessigsäure*** bezw. ***Propen-(1)-ol-(1)-säure-(3), β-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von β.β-diäthoxy-propionsaurem Kalium (s. u.) mit 6-fach normaler Schwefelsäure auf 50° (WOHL, EMMERICH, *B.* **33**, 2763). — Zerfällt leicht in Acetaldehyd und Kohlendioxyd (W., E.; s. auch PINNER, BISCHOFF, *A.* **179**, 96).

β.β-Diäthoxy-propionsäure, Malonaldehydsäure-diäthylacetal $C_7H_{14}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation von β-Oxy-propionaldehyd-diäthylacetal mit Permanganatlösung, anfangs unter Kühlung (WOHL, EMMERICH, *B.* **33**, 2763). — Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes entsteht Bernsteinsäuredialdehydtetraäthylacetal (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **39**, 891).

Propanoxim-(3)-säure-(1), β-Oximino-propionsäure, β-Isonitroso-propionsäure, Oxim der Malonaldehydsäure $C_3H_5O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Anti-Form $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \cdot\cdot \\ HO\cdot N \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, *B.* **25**, 1905. — *B.* Man fügt allmählich 145 ccm Natronlauge (1:5) zu einem Gemisch aus 20 g Cumalinsäure $O<\begin{matrix} CH:C(CO_2H) \\ CO\text{———}CH \end{matrix}>CH$, 20 g salzsaurem Hydroxylamin und 100 ccm Wasser, erwärmt $^1/_4$ Stunde lang, säuert mit

verdünnter Schwefelsäure eben an und schüttelt 20mal mit Äther aus (v. PECHMANN, *A.* **264**, 286). — Krystalle. Schmilzt bei 117—118° unter Schäumen (v. P.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin (v. P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 9,9 × 10^{-5} (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 17). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in CO_2, Acetaldehyd und Hydroxylamin (v. P.). Wird durch Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung zu β-Amino-propionsäure reduziert (v. P., *A.* **264**, 288).

Acetat des anti-Oxims der Malonaldehydsäure $C_5H_7O_4N$ = $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \ddot{} \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus β-Oximino-propionsäure und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **25**, 1905). — Flüssig (nicht ganz rein erhalten). — Wandelt sich langsam in die syn-Form (s. u.) um. Wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt. Wird schon durch Sodalösung verseift.

Acetat des syn-Oxims der Malonaldehydsäure $C_5H_7O_4N$ = $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \ddot{} \\ N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Oximino-propionsäure und Acetylchlorid (v. PECHMANN, *A.* **264**, 287; H., *B.* **25**, 1905). — Prismen. Schmilzt bei 145° unter Schäumen (v. P.). — Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv weinrot gefärbt (v. P.). Wird durch Sodalösung nicht verseift (H.).

Malonaldehydsäure-methylester, Formylessigsäure-methylester bezw. **β-Oxy-acrylsäure-methylester** $C_4H_6O_3$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Kondensation von Essigsäuremethylester mit Ameisensäuremethylester bei Gegenwart von Natrium in absolutem Äther (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 39). Formylessigsäure-methylester ist in freiem Zustande nicht darstellbar. — Natriumverbindung. Weißes Pulver. Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung.

β.β-Diäthoxy-propionsäure-methylester, Malonaldehydsäure-methylester-diäthylacetal $C_8H_{16}O_4$ = $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von β.β-diäthoxy-propionsaurem Kalium (S. 626) mit Methyljodid und Alkohol (WOHL, EMMERICH, *B.* **33**, 2763). — Öl. Kp: 193°. Schwer löslich in Wasser.

Malonaldehydsäure-äthylester, Formylessigsäure-äthylester bezw. **β-Oxy-acrylsäure-äthylester** $C_5H_8O_3$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Kondensation von Ameisensäureester mit Essigester bei Gegenwart von Natrium in Äther oder Benzol (W. WISLICENUS, *B.* **20**, 2931; v. PECHMANN, *B.* **25**, 1047; W. W., BINDEMANN, *A.* **316**, 27). — Formylessigester läßt sich im freien Zustande nicht gewinnen, da er sich zum γ-Formyl-glutaconsäureester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CHO):CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. Trimesinsäuretriäthylester kondensiert (W. W., B., *A.* **316**, 23). — Natriumformylessigester gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr kleine Mengen CO_2 und Acetaldehyd, hauptsächlich entsteht dabei Trimesinsäureester (W. W., B., *A.* **316**, 34). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Cumalinsäure (Syst. No. 2619) (v. P., *A.* **264**, 284). Hydrazinhydrat erzeugt Pyrazolon (KNORR, *B.* **29**, 253). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Natriumformylessigester in Äther entsteht β-Acetoxy-acrylsäure-äthylester (v. P., *B.* **25**, 1049). Durch Kondensation mit Resorcin entsteht aus Natriumformylessigester Umbelliferon (Syst. No. 2511) (v. P., *A.* **264**, 284). Bei der Kondensation mit salzsaurem Acetamidin entsteht 4-Oxo-2-methyl-dihydropyrimidin $CH_3\cdot C{<}^{N\text{---}CH}_{NH-CO}{>}CH$ (Syst. No. 3565) (GABRIEL, *B.* **37**, 3639). Mit Thioharnstoff in wäßr. Lösung entsteht Thiouracil $SC{<}^{NH-CH}_{NH-CO}{>}CH$ (Syst. No. 3588) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **40**, 548). Verbindet sich mit Anilin in essigsaurer Lösung zu β-Anilino-acrylsäureester (v. P., *B.* **25**, 1051). Liefert mit Phenylisocyanat in Äther Formylmalonsäure-äthylester-anilid $OHC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (MICHAEL, *B.* **29**, 1794; **38**, 35). Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von Formazylameisensäureäthylester $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2092) und einer Verbindung $C_{11}H_{12}O_3N_2$, welche ein bei 215—217° schmelzendes Phenylhydrazon $C_{17}H_{18}O_2N_4$ liefert (MICHAEL, *B.* **38**, 2101).

Natriumverbindung $NaC_5H_7O_3$ = $CH(ONa):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Weiße krystallinische Masse (aus heißem absolutem Alkohol). F: etwa 180°. Gibt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung (W. W., B.). — Kupferverbindung. Blaugrüner Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol oder Äther (W. W., B.). Zeigt, frisch in Alkohol gelöst, tiefrote, dann, infolge Bildung des Kupfer-Formylglutaconsäureesters, blauviolette Eisenchloridreaktion. Scheidet beim Kochen Kupferoxydul ab (W. W., B.).

Malonaldehydsäure-äthylester-oxim, Formylessigsäure-äthylester-oxim $C_5H_9O_3N$ = $HO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumformylessigester und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung (MICHAEL, *B.* **38**, 2103). — Prismen (aus Petroläther

+ Benzol). F: 57—59°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, löslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Wasser und in heißem Petroläther.

Malonaldehydsäure-äthylester-semicarbazon, Formylessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Semicarbazid und Natriumformylessigester in wäßr. Lösung unter Kühlung (WISLICENUS, BYWATERS, *A.* **356**, 50). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

Malonaldehydsäure-isoamylester, Formylessigsäure-isoamylester bezw. **β-Oxy-acrylsäure-isoamylester** $C_8H_{14}O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ bezw. $HO \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Ameisensäure-isoamylester und Essigsäure-isoamylester in Äther bei Gegenwart von Natrium (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 42). — Gelbes Öl. — Gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. Geht bei wiederholtem Destillieren unter vermindertem Druck in Trimesinsäuretriisoamylester über. — Natriumverbindung. Löslich in Äther.

Propanalamid, Malonaldehydsäureamid, Formylessigsäureamid $C_3H_5O_2N = OHC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der aus l-Asparagin mit äquimolekularen Mengen unterchlorigsaurem Natrium in Wasser unter Kühlung entstehenden Lösung (LANGHELD, *B.* **42**, 2370). Bisher nur in Lösung dargestellt. — Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Die Lösung wird von Eisenchlorid rot bis violett gefärbt und reduziert schwach FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Gibt ein Phenylhydrazon.

Propanalnitril, Malonaldehydsäure-nitril, Formylacetonitril, Cyanacetaldehyd $C_3H_3ON = OHC \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei 10-stündigem Kochen von 170 g Jodacetaldehyd mit 134 g Silbercyanid und 340 g Alkohol (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 178). Aus Isoxazol und alkoholischem Natriummethylat bezw. Kaliummethylat (CLAISEN, *B.* **36**, 3665). — Bleibt bei —20° flüssig (CH.). Kp: 71,5° (CH.). D^{15}: 0,881 (CH.). In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform (CH.). — Wird von Salpetersäure zu Cyanessigsäure oxydiert (CH.). Die Natriumverbindung reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von Benzolazocyanacetaldehyd $OHC \cdot CH(N:N \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (Syst. No. 2049) (CL.).

α-Chlor-β.β-dimethoxy-propionsäure-methylester $C_6H_{11}O_4Cl = (CH_3 \cdot O)_2CH \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-dimethylacetal mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung und behandelt das erhaltene Kaliumsalz der Säure $(CH_3 \cdot O)_2CH \cdot CHCl \cdot CO_2H$ mit Methyljodid (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **40**, 96). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 86°.

α-Chlor-β.β-diäthoxy-propionsäure-äthylester $C_9H_{17}O_4Cl = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem α-Chlor-β.β-dimethoxy-propionsäure-methylester (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **40**, 96). — Kp_{11}: 116—117°.

α.β-Dibrom-β-acetoxy-propionsäure-äthylester, β-Acetoxy-acrylsäure-äthylester-dibromid $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Acetoxy-acrylsäure-äthylester (S. 370) und Brom (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1050). — Dickes Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 154° unter 34 mm.

α.β-Dibrom-β-[carbäthoxyloxy]-propionsäure-äthylester, β-[Carbäthoxyloxy]-acrylsäure-äthylester-dibromid $C_8H_{12}O_5Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 9,4 g O-Carbäthoxy-β-oxy-acrylsäure-äthylester (S. 370) bei —15° mit 8 g Brom (NEF, *A.* **276**, 216). — Dickes Öl. Kp_{13}: 156—157°.

2-Nitro-propanoxim-(3)-nitril-(1), α-Nitro-β-oximino-propionsäure-nitril, Nitromalonaldehydsäure-nitril-oxim, Nitrocyanacetaldoxim $C_3H_3O_3N_3 = HO \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus seinem Acetylderivat (s. u.) durch Erhitzen mit Wasser auf 100° (HILL, HALE, *Am.* **29**, 266). — Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). F: 143—144° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wird von Mineralsäuren nur schwierig zersetzt. Beim Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Fulminursäure. Bildet 2 Reihen von Salzen; die sekundären Salze werden durch CO_2 in die primären Salze übergeführt. Setzt man zur Lösung eines sekundären Salzes 2 Äquivalent Salzsäure, so entsteht neben etwas Fulminursäure reichlich die damit isomere Verbindung $C_3H_3O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 128—140° (Bd. I, S. 766). — $AgC_3H_2O_3N_3$. Hellgelbe Nadeln. — $BaC_3HO_3N_3 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, welche sich beim Erhitzen unter Wasserverlust dunkler färben.

Acetylderivat $C_5H_5O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Diacetylderivates des Nitromalondialdoxims (Bd. II, S. 186) beim Erhitzen in wäßr. Lösung auf 65—70° (HILL, HALE, *Am.* **29**, 265). — Prismen. F: 87—88° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig

in Ligroin. — Verliert beim Erhitzen in wäßr. Lösung, besonders leicht in Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure, Essigsäure unter Bildung von Nitrocyanacetaldoxim (S. 628). Löslich in Alkalien unter Bildung von Salzen des Nitrocyanacetaldoxims.

3. ***Isoglycerinsäure (?) aus Peroxyprotsäure*** $C_3H_6O_4 = (HO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ (?) s. bei Ovalbumin, Syst. No. 4825.

3. Oxo-carbonsäuren $C_4H_6O_3$.

1. ***Butanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-buttersäure, α-Keto-buttersäure, Propionylameisensäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Behandeln von Propionylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, MORITZ, *B.* **13**, 2121). Durch Umlagerung von Vinylglykolsäure $CH_2:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ bezw. deren Amid beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 231). Der Äthylester entsteht beim Behandeln von α-Oxy-buttersäure-äthylester mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung (ARISTOW, DEMJANOW, Ж. **19**, 267; *B.* **20** Ref., 698). Propionylameisensäure entsteht beim Kochen von Oxalpropionsäurediäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit verdünnter Schwefelsäure, unter Abspaltung von CO_2 (WISLICENUS, ARNOLD, *A.* **246**, 333). Bei der Oxydation von Äthylfumarsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$ mit Permanganat (FITTIG, DANNENBERG, *A.* **331**, 123). Beim Kochen der (aus Hippursäure und Brenztraubensäure darstellbaren) Säure $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C:N \cdot C:C(CH_3) \cdot CO_2H \\ O\text{——}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (ERLENMEYER jun., *B.* **35**, 2485; E., ARBENZ, *A.* **337**, 305). — *Darst.* Gut gekühltes Propionylcyanid wird mit der 1 Mol.-Gew. Wasser entsprechenden Menge höchst konz. Salzsäure versetzt und das nach einiger Zeit erstarrte Gemisch $^1/_2$—1 Stunde lang mit Salzsäure (D: 1,10) erwärmt; die freie Säure wird durch Äther ausgezogen und von etwas beigemengter Propionsäure durch Fraktionieren im Vakuum befreit (CL., M.). — Hygroskopische Platten. F: 31,5—32° (v. D. SL.). Kp_{15}: 74°; Kp_{21}: 85° (v. D. SL.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (v. D. SL.). — Wird durch Natriumamalgam zu α-Oxy-buttersäure reduziert (CL., M.).

Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich (CL., M.). — $AgC_4H_5O_3$. Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Scheidet beim Kochen mit Wasser Silber ab (CL., M., v. D. SL.). — $Ba(C_4H_5O_3)_2 + H_2O$. Prismen oder Blättchen. In Wasser nicht leicht löslich (CL., M.; F., D.). — $Ba(C_4H_5O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser). Löslich in 2 Teilen siedenden Wassers, schwer in kaltem Wasser (v. D. SL.).

Butanoxim-(2)-säure-(1), α-Oximino-buttersäure, α-Isonitroso-buttersäure, Propionylameisensäure-oxim $C_4H_7O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-tägiges Erwärmen von α-Brom-buttersäure und Hydroxylamin auf 60° (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 297). Der Äthylester entsteht aus α-Brom-buttersäure-äthylester und Natriumnitrit (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 884), ferner aus α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester durch Einw. von Äthylnitrit und Natriumäthylat (DIECKMANN, GROENEVELD, *B.* **33**, 600 Anm.) oder durch Einw. von Bleikammerkrystallen in konz. Schwefelsäure (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **135**, 181); man verseift den Äthylester mit alkoholischer Natronlauge (LEPERCQ) oder mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1071). — Zweigartig verwachsene, seideglänzende Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 151° (WLEÜGEL, *B.* **15**, 1057), 154° (H., W.; INGLIS, KNIGHT, *Soc.* **93**, 1596; VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 236), 169—170° (korr., Quecksilberbad) (LOC.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und Äther (WL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,9 \times 10^{-4}$ (I., K.); $8,3 \times 10^{-4}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 8). — $AgC_4H_6O_3N$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (WLEÜ.).

α-Oximino-buttersäure-methylester, α-Isonitroso-buttersäure-methylester, Propionylameisensäure-methylester-oxim $C_5H_9O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-wöchigem Stehen von 1 Mol. Gew. α-Brom-buttersäuremethylester in der 4-fachen Menge Methylalkohol mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitritlösung (1 Tl. $NaNO_2$, 2 Tle. Wasser) (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 884). — Krystalle (aus Äther). F: 61°. Leicht löslich in verdünnter wäßr. Natronlauge. Wird durch alkoholische Natronlauge leicht verseift.

α-Keto-buttersäure-äthylester, Propionylameisensäure-äthylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-buttersäureäthylester durch Einw. von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (ARISTOW, DEMJANOW, Ж. **19**, 267; *B.* **20** Ref., 698). Aus α-Oximino-buttersäureäthylester (S. 630) durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **135**, 181). Als Nebenprodukt in sehr geringer Menge bei längerer

Einw. von Salzsäure auf ein Gemisch von Äthylbutyrylessigsäureäthylester und Natriumnitrit in wäßr. Lösung (Lo., *Bl.* [3] **31**, 1149). — Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch. Kp_{18}: 66—67° (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 234); Kp_{20}: ca. 75°; Kp_{760}: 162° (Lo.). D_{20}^{20}: 1,0087 (A., D.). Ziemlich löslich in Wasser (Lo.). — Sehr leicht verseifbar (Lo.).

α-Oximino-buttersäure-äthylester, α-Isonitroso-buttersäure-äthylester, Propionylameisensäure-äthylester-oxim $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäureäthylester und Natriumnitrit (LEPERCQ, *Bl.* [3] **11**, 884). Durch Einw. von Bleikammerkrystallen auf α-Äthyl-acetessigsäureäthylester oder Äthylcapronyl essigsäureäthylester in konz. Schwefelsäure unter 0° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **135**, 181). Aus Äthylacetessigester, Äthylnitrit und Natriumäthylat (Ausbeute: ca. 60%) (DIECKMANN, GROENEVELD, *B.* **33**, 600 Anm.). — Nadeln. F: 58° (B., Lo.), 62—63° (D., G.). Kp_{10}: 125—130° (B., Lo.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in Ligroin, schwer in Wasser (D., G.). — Läßt sich leicht verseifen (LEP.). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 100° den Propionylameisensäureäthylester (B., Lo.). Das Kaliumsalz gibt bei der Elektrolyse mit 0,2—0,25 Amp. α.α'-Dinitroso-α.α'-diäthyl-bernsteinsäurediäthylester (ULPIANI, RODANO, *R. A. L.* [5] **14** II, 606; *G.* **36** II, 85).

α-Nitroso-buttersäure-äthylester $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. Bd. II, S. 286—287.

Butanon-(2)-amid-(1), Propionylameisensäureamid $C_4H_7O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von Propionylcyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, MORITZ, *B.* **13**, 2121). — Flache Prismen und Blättchen (aus Äther). F: 116° bis 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther.

Butanoxim-(2)-amid-(1), α-Oximino-buttersäure-amid, α-Isonitroso-buttersäure-amid, Oxim des Propionylameisensäureamids $C_4H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen von 1 Tl. Hydroxylaminobuttersäurenitril mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure; man gießt in Wasser und neutralisiert mit $BaCO_3$ (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1550). — Krystalle (aus Ligroin). F: 133—135°. — Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht α-Isonitroso-buttersäure.

Butanon-(2)-nitril-(1), Propionylcyanid $C_4H_5ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten aus Propionylchlorid durch längeres Erhitzen mit AgCN (CLAISEN, MORITZ, *B.* **13**, 2121). — Flüssig. Kp: 108—110°.

Dimolekulares Propionylcyanid $C_8H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)(CN)_2$ s. S. 447.

[Tris-chlormercuri-methyl]-äthyl-keton $C_4H_5OCl_3Hg_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(HgCl)_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BILTZ, MUMM, *B.* **37**, 4427. — *B.* Durch Einleiten von Äthylacetylen in Sublimatlösung (KUTSCHEROW, *B.* **17**, 24). — Leicht löslich in Salzsäure unter Zerfall in $HgCl_2$ und Methyläthylketon (K.).

2. ***Butanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-buttersäure, β-Keto-buttersäure, Acetoncarbonsäure, Acetylessigsäure, Acetessigsäure*** bezw. ***Buten-(2)-ol-(3)-säure-(1), β-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$. *V.* Im Harn bei Diabetes mellitus (RUPSTEIN, *Fr.* **14**, 419; DEICHMÜLLER, TOLLENS, *A.* **209**, 22; TOLLENS, *A.* **209**, 36; v. JAKSCH, *H.* **7**, 487), sowie bei anderen pathologischen Zuständen und gewissen abnormen Ernährungsbedingungen (s. hierüber A. THIELE in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1088). — *B.* Aus Ammoniumbutyrat bei der Oxydation mit H_2O_2, neben vielen anderen Produkten (DAKIN, *C.* **1908** I, 1160). Aus β-oxy-buttersaurem Ammonium durch Behandlung mit Leberbrei von Hunden (WAKEMAN, DAKIN, *C.* **1909** II, 1731). Über Bildungen im tierischen Organismus s.: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 207, 365, 371; EMBDEN, MARX, *B. Ph. P.* **11**, 319; EMB., ENGEL, *B. Ph. P.* **11**, 323; EMB., LATTES, *B. Ph. P.* **11**, 327; EMB., MICHAUD, *B. Ph. P.* **11**, 332; EMB., MARX, *B. Ph. P.* **11**, 348. — Die Bildung von Acetessigsäuremethylester und -äthylester siehe bei diesen Estern.

Darst. Man löst Acetessigester in etwas mehr als der für die Verseifung berechneten Menge 2½%iger Kalilauge, läßt 24 Stunden in der Kälte stehen, säuert mit Schwefelsäure an und äthert aus. Man verdunstet die ätherische Lösung vorsichtig, bringt die Acetessigsäure durch Verreiben mit Bariumcarbonat und Wasser in Lösung, wobei unveränderter Ester ungelöst bleibt, und macht sie aus der Lösung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure wieder frei (CERESOLE, *B.* **15**, 1327, 1872).

Dickliche Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, mit Wasser mischbar (CERESOLE, *B.* **15**, 1328). — Zerfällt schon unter 100° stürmisch in CO_2 und Aceton (C., *B.* **15**, 1328). Das Bariumsalz liefert beim Kochen mit Wasser sowie bei der trocknen Destillation Aceton (C., *B.* **15**, 1872, 1873). Beim Einleiten von Chlor in die abgekühlte, wäßr. Lösung von Acetessigsäure

entstehen CO_2 und Chloraceton (OTTO, *B.* **21**, 93); analog entsteht mit Brom in kalter wäßr. Lösung Bromaceton (O., *B.* **21**, 94). Acetessigsäure zerfällt mit salpetriger Säure sofort in CO_2 und Isonitrosoaceton (C., *B.* **15**, 1328; vgl. V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 695). — Die Hauptreaktionen der Acetessigsäure s. bei ihrem Methylester und Äthylester (S. 632, 634 ff.).

Die freie Acetessigsäure sowie ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (C., *B.* **15**, 1873).

Nachweis der Acetessigsäure im Harn: Man über- oder unterschichtet einige Kubikzentimeter einer Mischung von 5 ccm Eisenchloridlösung und 95 ccm Kochsalzlösung (1 + 3) mit etwa dem gleichen Volumen Harn; bei Anwesenheit von Acetessigsäure entsteht ein bordeauxroter Ring (O. MAYER, *C.* **1906** I, 406). — Acetessigsäurehaltiger Harn gibt mit diazotiertem p-Amino-acetophenon bei Zusatz von etwas konz. Ammoniak eine braunrote Färbung, die mit Salzsäure in rotviolett umschlägt (ARNOLD, *C.* **1899** II, 146; **1900** II, 345; vgl. LIPLIAWSKY, *C.* **1901** I, 801; ALLARD, *C.* **1902** I, 443; RIEGLER, *C.* **1906** I, 1907). — Schüttelt man Harn mit 10%iger Jodsäurelösung und Chloroform, so bleibt letzteres bei Anwesenheit von Acetessigsäure farblos, während es bei Vorliegen eines normalen Harns durch freies Jod violett gefärbt wird (RIEGLER, *Münch. med. Wochenschr.* **53**, 448; *C.* **1906** I, 1907; vgl. BONDI, *C.* **1906** I, 707; LINDEMANN, *C.* **1906** II, 717). — Zum Nachweis im Harn s. ferner: EMBDEN, SCHMITZ in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. III [Berlin-Wien 1910], S. 920; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse [Berlin 1909], S. 616. — Quantitative Bestimmung von Acetessigsäure neben Aceton im Harn: Man destilliert eine bestimmte Menge des frischen sauren Harns ab und bestimmt im Destillat jodometrisch (s. Bd. I, S. 644) das Gesamtaceton, d. h. sowohl das präformiert gewesene wie das durch Zersetzung der Acetessigsäure entstandene Aceton. Aus einer zweiten Probe des Harns destilliert man das präformierte Aceton im Vakuum ab, worauf man die im Rückstand verbliebene Acetessigsäure durch Kochen nach Zusatz von etwas Essigsäure zersetzt und das übergegangene Aceton titriert (EMBDEN, SCHLIEP, *Zentralblatt für die gesamte Physiologie und Pathologie des Stoffwechsels* [N. F.] **2**, 250, 289); oder man treibt das präformierte Aceton nach Zusatz von etwas Phosphorsäure durch einen Luftstrom über, titriert es und berechnet aus der Differenz des Gesamtacetons und des präformierten Acetons das der Acetessigsäure entstammende Aceton (FOLIN, *C.* **1907** II, 431). Auch kann man nach Entfernung und Titrierung des präformierten Acetons im Luftstrom die zurückgebliebene Acetessigsäure zersetzen und das nunmehr abgespaltene Aceton jodometrisch bestimmen (HART, *C.* **1908** II, 985). — Einzelheiten der quantitativen Bestimmung der Acetessigsäure s. in den angegebenen Werken von ABDERHALDEN und HOPPE-SEYLER, THIERFELDER.

Salze. $Cu(C_4H_5O_3)_2 + 2H_2O$ (?) (exsiccatortrocken). Dunkelgrün, amorph (v. JAKSCH, *H.* **7**, 489). — $Ba(C_4H_5O_3)_2 + H_2O$ (?). Amorph. In Wasser äußerst leicht löslich (CERESOLE, *B.* **15**, 1327, 1872).

Funktionelle Derivate der Acetessigsäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carbonylfunktion entstanden sind.

β-[Carbaminylimino]-buttersäure bezw. **β-[Carbaminylamino]-crotonsäure, β-Ureido-crotonsäure, „β-Uramido-crotonsäure"** $C_5H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht, wenn man eine Mischung von 80 g Acetessigsäure-äthylester, 40 g Harnstoff, 50—60 ccm absolutem Alkohol und 10 Tropfen konz. Salzsäure im Vakuum über Schwefelsäure zur völligen Trockne bringt und das Produkt mit Wasser wäscht (BEHREND, *A.* **229**, 5; B., ROOSEN, *A.* **251**, 238). Bei Behandlung des Esters mit (1 Mol.-Gew.) alkoholischer Natronlauge fällt das Natriumsalz der Säure aus (B.). — Die freie β-Ureido-crotonsäure existiert nicht; versetzt man die Lösung ihres Natriumsalzes mit Säuren, selbst CO_2, so fällt Methyluracil $OC<\begin{matrix}NH\cdot C(CH_3)\\NH—\ —CO\end{matrix}>CH$ (Syst. No. 3588) aus (B.). — $NaC_5H_7O_3N_2$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion, unlöslich in Alkohol. Gibt beim Erhitzen auf ca. 170° ein Salz der Zusammensetzung $NaC_5H_5O_2N_2$ (B.).

Butanoxim-(3)-säure-(1), β-Oximino-buttersäure, β-Isonitroso-buttersäure $C_4H_7O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Ist vielleicht in der wäßr. Lösung des Methyl-isoxazolons $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CO\\ \| \qquad\quad |\\ N——O\end{matrix}$ (Syst. No. 4272) enthalten. Vgl.: HANTZSCH, *B.* **24**, 498; HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 17; UHLENHUTH, *A.* **296**, 48.

b) Derivate, die durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxyl- und der Carbonylfunktion) entstanden sind.

β-Keto-buttersäure-methylester, Acetessigsäuremethylester $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäuremethylester und Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mittels Essigsäure oder Kohlendioxyd (BRANDES, *Z.* **1866**, 455). Acetessigsäuremethylester bildet sich aus Acetessigsäureäthylester bei Einw. von viel überschüssigem Methylalkohol, der etwas Natriummethylat enthält (PETERS, *B.* **20**, 3323; *A.* **257**, 355). — Flüssig. Kp: 169—170° (korr.) (BRA.). D^9: 1,037 (BRA.); D_4^{20}: 1,0765 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140); D_4^4: 1,0917; D_{15}^{15}: 1,0809; D_{25}^{25}: 1,0724 (PERKIN, *Soc.* **65**, 826). n_α: 1,41726; n_D: 1,41964; n_γ: 1,43072 (BRÜHL). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 594,0 Cal. (GUINCHANT, *C. r.* **121**, 356; *Bl.* [3] **13**, 1029). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. Verseifungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* **40**, 627. — Die Natriumverbindung des Acetessigsäuremethylesters zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Aceton und Methylalkohol (BRA.). Acetessigsäuremethylester liefert mit der berechneten Menge Natriumäthylat und überschüssigem Methyljodid Dimethylacetessigsäuremethylester (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 129). Bei der Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung und Äthyljodid auf Acetessigsäuremethylester entsteht Äthylacetessigsäureäthylester (PETERS, *B.* **20**, 3319; *A.* **257**, 341). Acetessigsäuremethylester liefert beim Einleiten von NH_3 in seine, zweckmäßig mit Ammoniumnitrat versetzte ätherische Lösung β-Amino-crotonsäure-methylester (s. u.) (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 3054). Reagiert mit 15%igem wäßr. Ammoniak unter Bildung von Acetessigsäureamid und β-Amino-crotonsäure-methylester (H. MEYER, *M.* **28**, 4). Die Natriumverbindung gibt beim Verschmelzen mit Methoxymethylenacetessigsäuremethylester Methylxanthophansäure, Methylglaukophansäure und eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$ (Syst. No. 318, bei α-Oxymethylenacetessigsäure) (LIEBERMANN, *B.* **39**, 2075). — Acetessigsäuremethylester färbt sich mit Eisenchlorid dunkelkirschrot (BRANDES).

$NaC_5H_7O_3$. In Äther schwer löslich, leichter in alkoholhaltigem Äther, leicht löslich in Wasser (BRA.). — $Cu(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Durch Lösen von Acetessigsäuremethylester in Barytwasser und Hinzufügen von Kupferacetat (BRA.). Blaßgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

β-Imino-buttersäure-methylester bezw. **β-Amino-crotonsäure-methylester** $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Acetessigsäuremethylester (5 Tle.), die mit (4 Tln.) festem Ammoniumnitrat versetzt ist (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 3054). Durch Schütteln von Acetessigsäuremethylester mit wäßr. Ammoniak (KORSCHUN, *B.* **38**, 1129; *R. A. L.* [5] **14** I, 395; *C.* **1905** I, 1559), neben Acetessigsäureamid (H. MEYER, *M.* **28**, 4). Aus β-Chlor-isocrotonsäure-methylester und alkoholischem Ammoniak (2 Mol.-Gew.) bei 100° (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 72). Durch Einw. von NH_3 auf β-[Butyryloxy]-crotonsäure-methylester, neben Butyramid (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1051). — Prismen (aus Wasser). F: 85° (C., E.). Sublimierbar (C., E.). — Zerfällt bei der Behandlung mit Salzsäure in Acetessigsäuremethylester und Salmiak. Liefert beim Erwärmen mit Methyl-α-chloräthyl-keton 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-methylester (K.).

β-Keto-buttersäure-äthylester, Acetessigsäureäthylester, Acetessigester $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch von OPPENHEIM, PRECHT (*B.* **9**, 319), durch Messung der Oberflächenspannung von RAMSAY, SHIELDS (*Ph. Ch.* **12**, 465), kryoskopisch von HENTSCHEL (*Ph. Ch.* **2**, 310), von BECKMANN (*Ph. Ch.* **12**, 693) und von AUWERS (*Ph. Ch.* **12**, 693, 695; **15**, 34) bestimmt worden. Acetessigester ist auch bei — 62° in Chloroformlösung monomolekular (STOBBE, MÜLLER, *A.* **352**, 147). — Der Acetessigester besteht bei gewöhnlicher Temperatur, sowohl in unvermischtem Zustande als auch in neutralen Medien gelöst, aus einem Gemisch von Ketoform $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und Enolform $CH_3 \cdot C(OH):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. KNORR, *B.* **30**, 2389), in welchem die Ketoform bedeutend vorherrscht[1]) (vgl. z. B.: PERKIN, *Soc.* **61**, 808, 836; BRÜHL, SCHRÖDER, *B.* **38**, 220, 1870; *Ph. Ch.* **51**, 523). Nach SCHENCK, ELLENBERGER (*B.* **37**, 3451) wird erst oberhalb 140° der Anteil der in geringerer Menge anwesenden Form (Enolform) beträchtlich. Die Art des (neutralen) Lösungsmittels ist nicht ohne Einfluß auf das Verhältnis der desmotropen Formen im Acetessigester. Nach STOBBE (*A.* **352**, 132) läßt sich, wenn man Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Amylalkohol bei tiefer Temperatur (—78° bis —64°) auf Acetessigester

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Schlußtermin (1. I. 1910) wurden die beiden desmotropen Formen des Acetessigesters isoliert (KNORR, ROTHE, AVERBECK, *B.* **44**, 1138) und ihr Verhältnis im gewöhnlichen Acetessigester festgestellt. Der Gehalt an Enolform beträgt nach K. H. MEYER (*A.* **380**, 212) etwa 7,7%, nach KNORR, ROTHE, AVERBECK (*B.* **44**, 1138) etwa 2%.

einwirken läßt, eine Vermehrung des enolisierten Anteils feststellen; und zwar bewirkt der höhere Alkohol eine höhere Enolisierung. — Die Natriumverbindung des Acetessigesters leitet sich von der Enolform ab und besitzt die Konstitution $CH_3 \cdot C(ONa):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl.: MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 473; BRÜHL, SCHRÖDER, *B.* **38**, 220; *Ph. Ch.* **51**, 523; MÜLLER, THOUVENOT. *C. r.* **149**, 32). Erörterungen über die Struktur des Acetessigesters findet man in vielen der unten bei physikalischen Eigenschaften und chemischem Verhalten zitierten Abhandlungen. Vgl. auch die Literatur-Zusammenstellung in MEYER-JACOBSONS Lehrbuch der organischen Chemie; 2. Aufl., Bd. 1, Abt. 2 [Leipzig 1913], S. 1133—1134.

Bildung. Die Natriumverbindung des Acetessigesters bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäthylester (GEUTHER, *J.* **1863**, 323; **1865**, 302; *Z.* **1866**, 5; FRIESSNER, *J. pr.* [2] **65**, 528; TINGLE, GORSLINE, *Am.* **40**, 76; *Am. Soc.* **30**, 1876; CLAISEN, *B.* **38**, 709); sowie bei der Einw. von Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester (GEUTHER, *Z.* **1868**, 653, MICHAEL, *B.* **33**, 3735; HIGLEY, *Am.* **37**, 299; CLAISEN, *B.* **38**, 709); Literatur über die Theorie dieser Bildungsvorgänge s. S. 593—594. Natracetessigester entsteht auch durch Einw. von $NaNH_2$ auf Essigester (FREUND, SPEYER, *B.* **35**, 2321; TITHERLEY, *Soc* **81**, 1527). Auch durch metallisches Calcium kann man die Kondensation des Essigesters zu Acetessigester bewirken (F. M. PERKIN, *Soc.* **95**, 161). Acetessigester wird ferner (neben Diacetessigester) erhalten durch Eintragen der aus Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhaltenen Verbindung $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CCl_2 \cdot O \cdot AlCl_2$ (S. 752) in Alkohol und Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 255). Neben γ-Brom-acetessigester durch Erwärmen von Bromessigsäureäthylester mit Magnesium und wenig Jod in Äther und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit kalter verdünnter Schwefelsäure (STOLLÉ, *B.* **41**, 955). Man setzt Bromessigester mit Magnesium in absolutem Äther in Gegenwart von etwas Jod um, fügt zum erkalteten Reaktionsprodukt tropfenweise Acetylchlorid und säuert nach beendeter Reaktion unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an (R. MEYER, TOEGEL, *A.* **347**, 90). Man erhitzt Essigsäure-äthylanilid und Natriumäthylat 30 Stunden lang im geschlossenen Gefäß auf 100° und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (HIGLEY, *Am.* **37**, 303).

Darst. Zu 25 g in dünne Scheiben zerschnittenem Natrium gibt man 250 g reinen Essigester, den man durch längere Behandlung mit Calciumchlorid oder durch Destillation über Natrium getrocknet hat. Nach etwa 10 Minuten erwärmt man auf einem zuvor angeheizten Wasserbad, bis alles Metall gelöst ist, was ca. 3—4 Stunden dauert. Dann versetzt man die warme Flüssigkeit so lange mit 50%iger Essigsäure (ca. 160 g) bis sie eben sauer reagiert, gibt ein gleiches Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung hinzu, trennt die obere Schicht ab und befreit sie durch Destillation bei normalem Druck von dem überschüssigen Essigester. Sobald das Thermometer 95° zeigt, destilliert man im Vakuum weiter. Ausbeute 55—60 g. Die Darstellung muß an demselben Tage zu Ende geführt werden (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 171; J. WISLICENUS, *A.* **186**, 214).

Über die technische Darstellung s. G. COHN und A. HEMPEL in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 99.

Zur völligen Reinigung schüttelt man den Acetessigester mit konz. Natriumdisulfitlösung, entfernt durch Äther diejenigen Beimengungen, welche sich nicht mit $NaHSO_3$ verbinden, und zerlegt dann die Disulfitverbindung durch Pottasche (ELION, *R.* **3**, 246).

Physikalische Eigenschaften (auch Allgemeines über Salzbildung).

Angenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —80° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 25). $Kp_{754,5}$: 180—180,3° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 561); Kp_{754}: 180,6—181,2° (BRÜHL, *A.* **203**, 27); Kp_{80}: 100,2; $Kp_{58,8}$: 97°; Kp_{45}: 93,9°; $Kp_{29,32}$: 87,8°; $Kp_{17,68}$: 78,4°; $Kp_{14,26}$: 73,9°; $Kp_{12,52}$: 71° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck (Leipzig 1885], S. 93); Kp_{20}: 80° (DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1921). — D_4^0: 1,0465; D_4^8: 1,0375; $D_4^{55,8}$: 0,9880; $D_4^{79,2}$: 0,9644; D_4^{180}: 0,8458 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 561); D^{15}: 1,030 (ELION, *R.* **3**, 246), 1,0236 (GIOLITTI, *G.* **34** II, 210); $D_{16,3}^{16,3}$: 1,0307 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1172); $D^{16,6}$: 1,0320 (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **51**, 3); D_4^{20}: 1,02467 (I. TRAUBE, *B.* **29**, 1719), 1,0256 (BRÜHL, *A.* **203**, 26), 1,0284 (SCHAUM, *B.* **31**, 1966); D_4^{25}: 1,0222 (DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1921; *Ph. Ch.* **66**, 155); D_{70}^{70}: 0,9941; D_{80}^{80}: 0,9888; D_{90}^{90}: 0,9843; D_{100}^{100}: 0,9809 (PERKIN, *Soc.* **61**, 836). Unmittelbar nach der Destillation ist die Dichte etwas geringer als nach längerem Stehen (SCHAUM, *B.* **31**, 1966). — Acetessigester löst sich etwas in Wasser; mit den üblichen organischen Lösungsmitteln ist er mischbar. Spezifisches Gewicht der Lösungen des Acetessigesters in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Pyridin, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform und die Änderungen desselben beim Stehen der Lösungen: I. TRAUBE, *B.* **29**, 1719. — $n_\alpha^{16,6}$: 1,41851; $n_D^{16,6}$: 1,42092; $n_\gamma^{16,6}$: 1,43155 (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **51**, 3); n_α^{20}: 1,41720; n_D^{20}: 1,41976; n_γ^{20}: 1,43000 (BRÜHL, *A.* **203**, 27); n_D^{20}: 1,41937 (SCHAUM, *B.* **31**, 1966). Der Brechungsindex des frisch destillierten Esters ist etwas niedriger, als nach einigem Stehen (FALK, *Am. Soc.* **31**, 105). Brechungsververmögen von Acetessigester und von Natracetessigester in gelöstem Zustande: BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **51**, 2. Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 493. Ultravio-

lettes Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **85**, 1035, 1037; MAGINI, *R. A. L.* **13** I, 104. — Viscosität: DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1921; *Ph. Ch.* **66**, 155. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 576; **69**, 1236; MULLER, THOUVENOT, *C. r.* **149**, 33. Magnetische Rotation von Acetessigester und von Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung: MULLER, THOUVENOT, *C. r.* **149**, 33. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **149**, 510. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Acetessigester absorbiert elektrische Schwingungen nicht (DRUDE, *B.* **30**, 951).

Acetessigester verhält sich Basen gegenüber wie eine schwache einbasische Säure. Er löst sich in verdünnter Natronlauge und wird aus ihr durch CO_2 gefällt (GEUTHER, *A.* **244** 194). Aus der Lösung in $2\,^0/_0$iger Natronlauge läßt er sich nicht ausäthern (BRÜHL, *B.* **35**, 3512 Anm.). Natrium wirkt auf Acetessigester unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natrium-Acetessigester ein; hierbei nimmt der Acetessigester nur 1 Atom Natrium auf (J. WISLICENUS, *A.* **186**, 183). Natrium-Acetessigester bildet sich auch aus 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Natriumäthylat (VORLÄNDER, *B.* **36**, 280). Wärmetönung für den Übergang von Acetessigester in seine Natriumverbindung (S. 651): DE FORCRAND, *A. ch.* [7] **5**, 411. Über andere Metallderivate des Acetessigesters vgl. S. 651—652. — Affinitätskonstante k bei 25°: 2×10^{-11} (GOLDSCHMIDT, OSLAN, *B.* **33**, 1146; vgl. auch WALDEN, *B.* **24**, 2030; GOLDSCHMIDT, OSLAN, *B.* **32**, 3397).

Chemisches Verhalten des Acetessigesters.

Veränderung durch physikalische Einflüsse, Reaktionen mit anorganischen Reagenzien *(über Bildung von Metallsalzen s. oben und S. 651—652).* Acetessigester liefert bei längerem Kochen (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **9**, 323; vgl. GEUTHER, *Z.* **1866**, 8), besser beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein eisernes, mit Bimsstein gefülltes, auf etwas unter Dunkelrotglut erhitztes Rohr Dehydracetsäure $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot O\cdot CO\\ HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 2491) neben Alkohol, Aceton und anderen Produkten (OP., PRE., *B.* **9**, 324). — Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf Acetessigester in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. — Bei der Elektrolyse von Natracetessigester, gelöst in $50\,^0/_0$igem Alkohol, entsteht Diacetbernsteinsäureester (WEEMS, *Am.* **16**, 583). Verdünnte Kaliumpermanganatlösung oxydiert den Acetessigester zu Essigsäure und Oxalsäure (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* **9**, 1098). Acetessigester zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen mit Salpetersäure (D: 1,2) unter fast völliger Oxydation zu Wasser und Kohlendioxyd; daneben entstehen nur Spuren von Essigsäure und Oxalsäure (JOWITSCHITSCH, *B.* **28**, 2684). Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetessigester unter anderen Bedingungen s. S. 636. — Natriumamalgam reduziert den Acetessigester zu β-Oxy-buttersäure (J. WISLICENUS, *A.* **149**, 207). Acetessigester wird bei der Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel z. T. zu Buttersäureäthylester reduziert, z. T. gespalten (Bildung von Aceton, Isopropylalkohol und Propionsäure), z. T. zu Dehydracetsäure kondensiert (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **16**, 78). Bei der elektrochemischen Reduktion von Acetessigester an einer Bleikathode in wäßr.-alkoholischer Schwefelsäure bei 55—60° entsteht Butan (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2554).

Acetessigester (10 g) gibt beim Einleiten von Chlor (bis zu einer Gewichtsvermehrung um 7 g) α-Chlor-acetessigester (MEWES, *A.* **245**, 59); dieser entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine Chloroform-Suspension von Kupferacetessigester (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 171). Beim Sättigen von Acetessigester mit Chlor unter Kühlung entsteht α.α-Dichlor-acetessigester (CONRAD, *A.* **186**, 232). Durch längere Einw. von Chlor auf Acetessigester bei 150—220° entstehen Hepta-, Okta- und Enneachlor-acetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 84, 85, 86). — Versetzt man 1 Mol.-Gew. Acetessigester bei Gegenwart von Wasser und Eis unterhalb 0° mit 1 Mol.-Gew. Brom und wäscht, sobald das Brom verschwunden ist, das Reaktionsprodukt sofort mit Wasser, so erhält man α-Brom-acetessigester (CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1044). Fügt man zur Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester in Äther oder in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom und läßt das Reaktionsgemisch einige Zeit stehen, so erhält man γ-Brom-acetessigester (DUISBERG, *A.* **213**, 138; CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1043). Acetessigester, gelöst in eiskalter n-Natronlauge, liefert mit methylalkoholischer Bromlösung α-Brom-acetessigester (BRÜHL, *B.* **36**, 1731). Bei der Einw. von Brom auf Kupferacetessigester in Chloroform bildet sich α-Brom-acetessigester, der sich unter Umständen partiell in γ-Brom-acetessigester umwandelt (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 175; vgl. HALLER, HELD, *C. r.* **114**, 453; CONRAD, *B.* **29**, 1045). Über die Produkte, welche bei der Einw. von größeren Mengen Brom auf Acetessigester entstehen, vgl.: DUISBERG, *A.* **213**, 143; HANTZSCH, *A.* **278**, 69. — Bei der Einw. von 1 At.-Gew. Jod auf 1 Mol.-Gew. Natracetessigester in Äther entsteht Diacetbernsteinsäureester vom Schmelzpunkt 89—90° (β-Form) (J. WISLICENUS, RÜGHEIMER, *B.* **7**, 892; HARROW, *A.* **201**, 144; KNORR, HABER, *B.* **27**, 1155), wobei wahrscheinlich α-Jod-acetessigester als Zwischenprodukt auftritt (MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 313). Läßt man auf eine ätherische Suspension von 1 Mol.-Gew. Kupferacetessigester 3 At.-Gew. Jod einwirken, so entsteht α-Jod-acetessigester (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 178).

Acetessigester bildet mit Natriumdisulfit eine krystallisierte Verbindung (ELION, *R.* **3**, 245); Geschwindigkeit der Bildung des Disulfitadditionsproduktes: STEWART, *Soc.* **87**, 186; STEW., BALY, *Soc.* **89**, 495. — Acetessigester absorbiert bei 0° trocknes Ammoniakgas, offenbar unter Bildung eines sehr unbeständigen Additionsproduktes [$CH_3 \cdot C(OH)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$?], das aber oberhalb 0° rasch Wasser verliert und in β-Amino-crotonsäureester übergeht (COLLIE, *A.* **226**, 298). Die Umwandlung von Acetessigester in β-Amino-crotonsäureester durch Ammoniak erfolgt auch in ätherischer Lösung (COLLIE, *A.* **226**, 301) zweckmäßig unter Kühlung und Zusatz von festem Ammoniumnitrat (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 3054). Aus der Natriumverbindung bei 0° mit Säure freigemachter Acetessigester reagiert in Äther- oder Benzollösung zunächst nicht mit Ammoniak, erst bei andauerndem Einleiten von Ammoniak tritt Reaktion ein (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 246). Mit wäßr. Ammoniak gibt Acetessigester β-Amino-crotonsäureester und Acetessigsäureamid (CLAISEN, R. MEYER, *B.* **35**, 583; vgl. DUISBERG, *A.* **213**, 171). Acetessigester gibt mit überschüssigem Zinkchlorid-Ammoniak bei 100° Äthoxy-lutidin

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C\text{—}N\text{═}C \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \quad\;\, \| \qquad\qquad\; | \\ \quad HC \cdot C(CH_3){:}CH \end{array}$$

(Syst. No. 3111) (CANZONERI, SPICA, *G.* **16**, 449). Beim Erhitzen von Acetessigester mit Ammoniak im Druckrohr auf 150° entsteht Lutidon

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C\text{—}NH\text{—}CO \\ \quad\;\, \| \qquad\qquad | \\ \quad HC \cdot C(CH_3){:}CH \end{array}$$

(Syst. No. 3111) (MOIR, *Soc.* **81**, 116). — Acetessigester gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Anilin β-Oximino-buttersäure-äthylester (R. SCHIFF, *B.* **28**, 2731). Mit alkalischer Hydroxylaminlösung, erhalten durch Neutralisation von salzsaurem Hydroxylamin mit Natronlauge und Zusatz der gleichen Menge Lauge, gibt Acetessigester bei 40—50° Methyl-isoxazolon

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \\ \qquad \| \qquad\quad\;\; | \\ \qquad N\text{——}O \end{array}$$

(HANTZSCH, *B.* **24**, 496). In neutraler oder saurer Lösung erhält man aus Acetessigester mit Hydroxylamin eine Verbindung $C_{20}H_{28}O_7N_4$ (S. 653) (H., *B.* **24**, 499). — Acetessigester gibt in wäßr. warmer Suspension mit Hydrazinhydrat 3-Methyl-pyrazolon-(5) (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 52). Bei der Reaktion mit schwefelsaurem Hydrazin und Soda in kalter wäßr. Lösung entsteht das Azin des Acetessigesters, beim Erwärmen mit schwefelsaurem Hydrazin in Wasser auf dem Wasserbade entstehen 3-Methyl-pyrazolon-(5) und 5-Äthoxy-3-methyl-pyrazol (WOLFF, *B.* **37**, 2830, 2834).

Acetessigester wird von sehr verdünnter Kalilauge bei längerem Stehen in der Kälte zu Acetessigsäure verseift (CERESOLE, *B.* **15**, 1327, 1872). Verseifungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, OSLAN, *B.* **32**, 3390. Die Verseifung des Acetessigesters durch n-Kalilauge geht viel langsamer vor sich, als die des Dimethylacetessigesters (E. FISCHER, *B.* **31**, 3275). Geschwindigkeit der Verseifung durch organische Basen: GOLDSCHMIDT, OSLAN, *B.* **33**, 1140. Acetessigester wird beim Erhitzen mit Barytwasser hauptsächlich in Aceton, Alkohol und CO_2 gespalten („Ketonspaltung"); in derselben Weise wirkt sehr verdünntes alkoholisches Alkali, während durch konz. alkoholisches Alkali die Spaltung in (2 Mol.) Essigsäure und Äthylalkohol („Säurespaltung") begünstigt wird (J. WISLICENUS, *A.* **190**, 262, 272). Bei zweistündigem Kochen mit 1 Äq. Natriumäthylat in absolutem Alkohol erfolgt nur sehr geringe Spaltung (DIECKMANN, *B.* **33**, 2672, 2682). Über Spaltung und Kondensation des Acetessigesters durch Natriumäthylat s. S. 639. — Acetessigester zerfällt mit starken Säuren in Aceton, Alkohol und CO_2 (GEUTHER, *Z.* **1866**, 6).

Beim Erhitzen von Kupferacetessigester mit Schwefel in siedendem Benzol entsteht die Verbindung $S[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 197). Dieselbe Verbindung entsteht aus Natracetessigester (2 Mol.-Gew.) und S_2Cl_2 (1 Mol.-Gew.) in Benzol (BUCHKA, *B.* **18**, 2092) sowie aus Acetessigester und „Zweifachchlorschwefel" in Chloroform (DELISLE, *B.* **22**, 306). Läßt man ein Gemisch von Acetessigester mit Thionylchlorid stehen, so entsteht ebenfalls die Verbindung $S[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (MICHAELIS, PHILIPS, *B.* **23**, 559). Acetessigester reagiert mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid unter Bildung von α-Chlor-acetessigester, mit 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid unter Bildung von α.α-Dichlor-acetessigester (ALLIHN, *B.* **11**, 567). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf Natracetessigester in Äther entsteht α-Chlor-acetessigester (WILLCOX, *Am.* **32**, 473). — Acetessigester liefert bei 10—14-tägigem Stehen mit der $2^1/_2$fachen Menge konz. Schwefelsäure ein Additionsprodukt (F: 61°) von Isodehydracetsäure

$$\begin{array}{l} HC{:}C(CH_3) \cdot C \cdot CO_2H \\ \;\; | \qquad\qquad\;\; \| \\ OC\text{——}O\text{——}C \cdot CH_3 \end{array}$$

mit ihrem Äthylester (Syst. No. 2619) (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259**, 152; vgl. HANTZSCH, *A.* **222**, 9). Isodehydracetsäure, ihr Äthylester und das Additionsprodukt beider bilden sich auch bei längerem Stehen von Acetessigester, der in starker Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt ist (DUISBERG, *A.* **213**, 178; POLONOWSKA, *B.* **19**, 2402; GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 91; *Bl.* [3] **7**, 586; FEIST, *A.* **345**, 69). — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester entstehen die Äthylester bezw. die Chloride der β-Chlor-crotonsäure und β-Chlor-isocrotonsäure (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* **1869**,

270; GEUTHER, *Z.* **1871**, 237; FITTIG, *A.* **268**, 12; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 236; THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 71).

Leitet man in eine alkoholische, mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte Lösung von Acetessigester Stickoxyd, so bildet sich das Dinatriumsalz des α-Isonitramin-acetessigesters $CH_3\cdot CO\cdot CH(N_2O_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (W. TRAUBE, *B.* **27**, 1507; **28**, 1789; *A.* **300**, 89). Acetessigester gibt mit nitrosen Gasen Furoxandicarbonsäurediäthylester

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$N\cdot O\cdot N$ >O (Syst. No. 4645) (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1530). Beim Einleiten nitroser Gase in die Lösung des Acetessigesters in Essigsäureanhydrid entstehen α.β-Diketobuttersäureester und etwas Acetyloximino-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **138**, 1222; *Bl.* [3] **33**, 478, 486). Acetessigester gibt mit Alkalinitrit und Mineralsäure Isonitrosoacetessigester (V. MEYER, *B.* **10**, 2076; WLEÜGEL, *B.* **15**, 1050; CERESOLE, *B.* **15**, 1326; JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2683; **35**, 151; **39**, 785; *Bl.* [3] **15**, 227; L. WOLFF, *A.* **325**, 134), desgleichen mit Methylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **33**, 560). Bei der Einw. einer Lösung von Bleikammerkrystallen in konz. Schwefelsäure auf Acetessigester entstehen Isonitrosoessigester und Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 675). Acetessigester läßt sich durch sukzessive Einw. von salpetriger Säure und von Hydrazin je nach den Versuchsbedingungen in die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N:N\cdot N:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und in 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) überführen (BETTI, *G.* **32**, II, 146; **34** I, 179, 201). Acetessigester gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure als primäre Produkte Furoxandicarbonsäurediäthylester und Essigsäure, als sekundäre Verseifungs-, bezw. Oxydationsprodukte Oxalsäure, Furoxandicarbonsäuremonoäthylester und eine bei 100° explodierende Säure (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* **132**, 1570; *Bl.* [3] **27**, 1169; vgl. PRÖPPER, *A.* **222**, 48; BECKH, *B.* **30**, 152). Durch Nitrieren von Acetessigester mit absoluter Salpetersäure bei 32—34° in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht Nitroessigester neben Furoxandicarbonsäurediäthylester, Essigsäure und anderen Produkten (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 850). Mit Salpetersäure (D: 1,4) und Natriumnitrit gibt Acetessigester vorwiegend Furoxandicarbonsäureester neben wenig Essigester-nitrolsäure $O_2N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (JOVITSCHITSCH, *B.* **28**, 2684), mit Salpetersäure (D: 1,15) und Natriumnitrit bei 30° bis höchstens 45° entsteht als Hauptprodukt Essigesternitrolsäure (JOVITSCHITSCH, *B.* **35**, 152).

Beispiele für Einwirkung organischer Halogenverbindungen (auch von Säurechloriden und Sulfonsäurechloriden). Beim Erhitzen von Natracetessigester mit Methyljodid entsteht α-Methyl-acetessigester (GEUTHER, *Z.* **1866**, 7). Natracetessigester gibt mit Äthyljodid in siedendem absol. Alkohol α-Äthyl-acetessigester (GEUTHER, *J.* **1863**, 324; J. WISLICENUS, *A.* **186**, 187; CONRAD, LIMPACH, *A.* **192**, 155). Auch aus Acetessigester, Äthyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd entsteht α-Äthyl-acetessigester (MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 553). Beim Erwärmen von Acetessigester mit Äthyljodid und Silberoxyd entstehen α-Äthyl-acetessigester und etwas β-Äthoxy-crotonsäureester; bei Anwendung einer ungenügenden Menge Äthyljodid entsteht auch Diacetylfumarsäureester (LANDER, *Soc.* **77**, 739). Natracetessigester gibt mit 2-Jod-pentan in Benzol sek.-Amyl-acetessigsäureäthylester $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, eine Verbindung $C_{11}H_{18}O_4$ und Propyläthylen (CLARKE, *Am.* **39**, 90; *B.* **40**, 353). Beim Erhitzen von Natracetessigester mit Jodcyclohexan entstehen Cyclohexen, Hexahydrobenzyl-methyl-keton, Cyclohexylacetessigester, eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ und andere Produkte (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2233). Natracetessigester reagiert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol unter Bildung von α-[Dinitro-phenyl]-acetessigester (Syst. No. 1291); als Nebenprodukt entsteht Bis-[dinitro-phenyl]-essigsäureäthylester (Syst. No. 952) (REISSERT, HELLER, *B.* **37**, 4369; BORSCHE, *B.* **42**, 602). Analog verläuft die Reaktion mit Pikrylchlorid (DITTRICH, *B.* **23**, 2720). Die Kondensation mit Diphenylbrommethan liefert [Diphenylmethyl]-acetessigester (Syst. No. 1299) (HENDERSON, PARKER, *Soc.* **71**, 676). Mit Triphenylbrommethan entsteht Bis-[triphenylmethyl]-acetessigester (Syst. No. 1307) (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* **227**, 111). — Chlordimethyläther liefert mit Natracetessigester β-[Methoxymethoxy]-crotonsäureäthylester $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, mit Kupferacetessigester dagegen α.α'-Diacetyl-glutarsäurediäthylester (Methylen-bis-acetessigester) (SIMONSEN, STOREY, *Soc.* **95**, 2108). Beim Erhitzen von Natracetessigester mit β-Bromäthylacetat $CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ auf 140—150° entsteht γ-Acetoxy-α-acetyl-buttersäure-äthylester $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (HALLER, MARCH, *C. r.* **139**, 100; *Bl.* [3] **33**, 620). Mit β-Chlor-äthyl-rhodanid entsteht α-[β-Rhodan-äthyl]-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (KOHLER, *Am.* **22**, 79). — Die Kondensation mit Chloraceton führt zu α-Acetonyl-acetessigester (Syst. No. 287) (WELTNER, *B.* **17**, 67; OSSIPOW, KORSCHUN, Ж. **35**, 630; *C.* **1903** II, 1281). Analog entsteht mit Methyl-α-chloräthyl-keton α.β-Diacetyl-buttersäureäthylester $CH_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (KORSCHUN, *B.* **38**, 1125). Mit

ω-Brom-acetophenon entsteht α-Phenacyl-acetessigester (Syst. No. 1317) (PAAL, *B.* **16**, 2866; BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1813); daneben entsteht etwas α.α-Diphenacyl-acetessigester (PAAL, HOERMANN, *B.* **22**, 3225). — Natracetessigester und Chloressigester reagieren unter Bildung von Acetbernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 292) (CONRAD, *A.* **188**, 218; CONRAD, LIMPACH, *A.* **192**, 157; RACH, *A.* **234**, 36; FITTIG, SPENZER, *A.* **283**, 67; RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 330); zum Mechanismus der Reaktion vgl.: MICHAEL, *B.* **38**, 3230; PAAL, *B.* **39**, 1436. Bei der Einw. von Bromessigester auf Natracetessigester entstehen Acetbernsteinsäurediäthylester und β-Acetyl-tricarballylsäure-triäthylester (Syst. No. 302) (EMERY, *B.* **23**, 3755). Acetbernsteinsäurediäthylester entsteht auch bei der Reaktion zwischen Acetessigester und Jodessigester bei Gegenwart von Silberoxyd (LANDER, *Soc.* **77**, 742). Natracetessigester kondensiert sich mit α-Brom-propionsäure-äthylester zu α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäurediäthylester (CONRAD, *A.* **188**, 226; BISCHOFF, *A.* **206**, 320). Mit β-Brom-propionsäureäthylester entsteht α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester (EMERY, *B.* **24**, 285), desgleichen mit β-Jod-propionsäure-äthylester (J. WISLICENUS, LIMPACH, *A.* **192**, 128; PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **91**, 1740). Aus γ-Chlor-buttersäure-ester und Kaliumacetessigester wurde α-Acetyl-adipinsäurediäthylester gewonnen (Syst. No. 292) (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2047). Bei der Kondensation von Natracetessigester mit α-Chlor-crotonsäure-äthylester entsteht α-Äthyliden-α'-acetylbernsteinsäure-diäthylester $CH_3\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 293) (RUHEMANN, WOLF, *Soc.* **69**, 1392; RUHEMANN, *Soc.* **71**, 324). Natracetessigester reagiert mit β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester in siedendem Benzol unter Bildung von Isodehydracetsäureäthylester (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259**, 181). Die Reaktion zwischen Natracetessigester und o-Cyan-benzylchlorid führt zu o-Cyan-benzylessigester (Syst. No. 980) und Bis-[o-cyan-benzyl]-acetessigester (Syst. No. 1374) (GABRIEL, HAUSMANN, *B.* **22**, 2017). Aus Natracetessigester und Chlorbernsteinsäurediäthylester entsteht α-Acetyl-tricarballylsäuretriäthylester (EMERY, *B.* **23**, 3757). Die Reaktion mit Chlorfumarsäurediäthylester oder Chlormaleinsäurediäthylester führt zu Acetyl-aconitsäuretriäthylester (Syst. No. 303) (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* **69**, 532; RUH., *Soc.* **71**, 323). Reaktion des Natracetessigesters mit β-Brom-lävulinsäure-ester: KNORR, *B.* **19**, 47; EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 559. Natracetessigester setzt sich mit α-Brom-acetessigester zu Diacetbernsteinsäureester vom Schmelzpunkt 89—90° (β-Form) um (NEF, *A.* **266**, 88). Mit γ-Brom-acetessigester entsteht Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylester (TREPHILIEW, *B.* **39**, 1863; *C.* **1906** II, 784).

Natracetessigester (2 Mol.-Gew.) setzt sich mit Methylenjodid (1 Mol.-Gew.) zu 2-Methylcyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester um (Syst. No. 1285) (HAGEMANN, *B.* **26**, 876). Bei der Einw. von Natracetessigester (2 Mol.-Gew.) auf Äthylenbromid (1 Mol.-Gew.) bildet sich als Hauptprodukt 1-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1284); daneben entstehen 2-Methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-äthylester
$O\begin{matrix} C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2 —— CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2573) und α.α'-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester (Syst. No. 297) (PERKIN, *Soc.* **47**, 829; PE., OBREMSKY, *B.* **19**, 2045; FREER, PE., *Soc.* **51**, 822; PE., *Soc.* **57**, 215; MARSHALL, PE., *Soc.* **59**, 855, 878). Mit überschüssigem Äthylenbromid (1 Mol.-Gew.) erhält man aus Natracetessigester (1 Mol.-Gew.) ein Produkt, welches Bromäthylacetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ enthält, aus dem durch Verseifung mit Salzsäure Acetopropylalkohol $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. I, S 831) gewonnen wird (LIPP, *B.* **22**, 1197; POSSANNER V. EHRENTHAL, *M.* **24**, 352; vgl. FRANKE, KOHN, *N.* **28**, 1005). Aus Natracetessigester und Propylenbromid erhält man 2-Methyl-1-acetyl-cyclopropancarbonsäure-(1)-äthylester, 2.5-Dimethyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-äthylester und β-Methyl-α.α'-diacetyl-adipinsäure-diäthylester (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **61**, 67; LIPP, SCHELLER, *B.* **42**, 1962). 1 Mol.-Gew. Natracetessigester setzt sich mit 1 Mol.-Gew. Trimethylenbromid zu α-[γ-Brom-propyl]-acetessigester (Syst. No. 281) um (LIPP, *B.* **18**, 3279), wobei als Nebenprodukt eine geringe Menge α.α'-Diacetyl-pimelinsäure-diäthylester entsteht (LIPP, *A.* **289**, 182). Bei der Reaktion zwischen 2 Mol.-Gew. Natracetessigester und 1 Mol.-Gew. Trimethylenbromid entsteht Methyl-dihydropyran-carbonsäure-äthylester
$\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2573) (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **51**, 702, 709; PERKIN, KIPPING, *Soc.* **55**, 331). Bei der Einw. von 1.3-Dibrom-butan auf Natracetessigester bildet sich der Ester der 4-Methyl-3-acetyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) neben Essigsäure und Dehydracetsäure (SSOLONINA, Ж. **36**, 955; *C.* **1905** I, 144). 2.3-Dibrom-butan gibt bei der Reaktion mit Acetessigester 2-Brom-buten-(2) $CH_3\cdot CH:CBr\cdot CH_3$ (SSOL., Ж. **36**, 964; *C.* **1905** I, 145). Isobutylendibromid reagiert mit Natracetessigester unter Bildung von Isocrotylbromid und Isobutylen (SSOL., Ж. **36**, 962; *C.* **1905** I, 145). Natracetessigester gibt mit 1.5-Dibrom-pentan 1-Acetyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester
$\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot C<^{CO\cdot CH_3}_{CO_2\cdot C_2H_5} \end{matrix}$ und α.α'-Diacetyl-pimelinsäure-diäthylester (v. BRAUN, *B.* **40**, 3944).

Trimethyläthylendibromid reagiert mit Natracetessigester unter Bildung von $(CH_3)_2C$: $CBr\cdot CH_3$ (SSOL., Ж. 36, 976; C. 1905 I, 145). Aus ω ω-Dimethy -trimethylendibromid erhält man mit Natracetessigester Dimethylallyl-acetessigester, Bis-[dimethylallyl]-acetessigester und Dimethylallyläthyläther $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (SSOL., Ж. 36, 965; C. 1905 I, 145). Jede der beiden Modifikationen des 2.5-Dibrom-hexans (Bd. I, S. 145) gibt mit Natracetessigester 2.5-Dimethyl-1-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester und den Ester $[-CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (SSOL., Ж. 36, 1209; C. 1905 I, 341). ω.ω.ω'-Trimethyl-trimethylendibromid kondensiert sich mit Natracetessigester zu dem Ester $(CH_3)_2C:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (SSOL., Ж. 36, 978; C. 1905 I, 145). Bei der Kondensation von 1.3-Dibrom-3-äthyl-pentan mit Natracetessigester erhält man Diäthylallylacetessigester $(C_2H_5)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ neben Dehydracetsäure (SSOL., Ж. 36, 1217; C. 1905 I, 342). — Die Reaktion mit o-Xylylenbromid liefert neben anderen Produkten die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 1296) (SSOL., Ж. 36, 1228; C. 1905 I, 343). Mit m-Xylylenbromid entsteht m-Xylylen-bis-acetessigester $C_6H_4[CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Syst. No. 1356) (EPHRAIM, B. 34, 2790; vgl. SSOL., Ж. 36, 1234; C. 1905 I, 343), mit p-Xylylenbromid p-Xylylen-bis-acetessigester (Syst. No. 1356) (SSOL., Ж. 36, 1224; C. 1905 I, 342). Kupferacetessigester kondensiert sich mit Diphenyldichlormethan beim Kochen in Benzol zu β.β-Diphenyl-α-acetyl-acrylsäureäthylester (Syst. No. 1300) (KLAGES, FANTO, B. 32, 1434). Die Kondensation von Natracetessigester mit Dibromindon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}>CBr$ liefert Bromindonyl-acetessigester (Syst. No. 1320) (LIEBERMANN, B. 31, 2083). Mit 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) entsteht 2-Chlor-naphthochinon-(3.4)-acetessigsäure-(1)-äthylester $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———————}CO\\C[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]:CCl\end{matrix}$ (Syst. No. 1343) (H. HIRSCH, B. 33, 2415). 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (2 Mol.-Gew.) erzeugt je nach den Bedingungen 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-acetessigsäure-(2)-äthylester oder 3-Acetonyl-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2)-äthylester (MICHEL, B. 33, 2404). — Durch Einw. von Chloroform (OPPENHEIM, PFAFF, B. 7, 929) oder Tetrachlorkohlenstoff (OPPENHEIM, PFAFF, B. 8, 884) auf Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat und nachfolgende Verseifung des Reaktionsproduktes erhält man m-Oxy-uvitinsäure $(CH_3)^1C_6H_2(OH)^3(CO_2H)_2^{2.4}$ (Syst. No. 1141) (OPPENHEIM, PRECHT, B. 9, 321). Natracetessigester gibt mit 1.2.3-Tribrom-propan Bromallyl-acetessigester $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und Bis-[brom-allyl]-acetessigester $(CH_2:CBr\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (GARDNER, PERKIN, Soc. 91, 848). — Die Reaktion zwischen Natracetessigester und Chloranil liefert je nach den Bedingungen Trichlorchinon-acetessigester $\begin{matrix}ClC\cdot CO\cdot C & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ClC\cdot CO\cdot CCl & CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 1337) oder 2.5-Dichlor-chinon-bis-2.5-acetessigester (Syst. No. 1382) (IKUTA, J. pr. [2] 45, 65, 71).

Bei der Einw. von Säurechloriden auf Natracetessigester entstehen die C-Acyl- und O-Acyl-derivate des Acetessigesters; ihre Trennung erfolgt durch gesättigte Pottaschelösung, wenn es sich um Derivate von Säurechloriden mit niedrigem Molekulargewicht handelt, durch 8%ige Natronlauge, wenn es sich um solche mit höherem Molekulargewicht handelt (BOUVEAULT, BONGERT, Bl. [3] 27, 1044). Acetessigester liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin β-Acetoxy-crotonsäureester (O-Acetyl-acetessigester, S 373) (CLAISEN, HAASE, B. 33, 1242, 3780). Natracetessigester gibt mit überschüssigem Acetylchlorid in Äther Diacetessigester (C-Acetyl-acetessigester, S. 751) (CLAISEN, A. 277, 171; vgl. ELION, R. 3, 248; JAMES, A. 226, 211). Kupferacetessigester (1 Mol.-Gew.) gibt mit Acetylchlorid (4 Mol.-Gew.) in absolutem Äther β-Acetoxy-crotonsäureester (NEF, A. 266, 103; 276, 206). Beim Erhitzen von Acetessigester mit Acetylchlorid auf 120—125° entstehen CO_2, Äthylchlorid, Aceton, Essigester und Isodehydracetsäureäthylester (WEDEL, A. 219, 116). Natracetessigester (2 Mol.Gew.) wirkt auf Phthalylglycylchlorid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot CH_2\cdot COCl$ (1 Mol.-Gew.) in Benzol oder Äther ein unter Bildung von C-Phthalylglycyl-acetessigester (am besten in der Hitze), O-Phthalylglycyl-acetessigester und Bis-[phthalylglycyl]-acetessigester (vornehmlich in der Kälte) (SCHEIBER, LUNGWITZ B. 42, 1442). — Kupferacetessigester liefert mit Benzoylchlorid in Äthersuspension O-Benzoyl-acetessigester (Syst. No. 906), C.C-Dibenzoyl-acetessigester (Syst. No. 1345) und C-Benzoyl-acetessigester (Syst. No. 1316) (NEF, A. 266, 100; 276, 202; CLAISEN, A. 291, 66). Natracetessigester (2 Mol.-Gew.) liefert mit Benzoylchlorid (1 Mol.-Gew.) C-Benzoyl-acetessigester (CLAISEN, A. 291, 67). Aus äquimolekularen Mengen Natracetessigester und Benzoylchlorid in Äther erhält man ein Gemisch von C.C-Dibenzoyl-acetessigester und C-Benzoyl-acetessigester (CLAISEN, A. 291 66). Natracetessigester reagiert mit o-Nitro-benzoylchlorid unter Bildung von [o-Nitro-benzoyl]-acetessigester (NEEDHAM, PERKIN, Soc. 85, 151). Analog wurden erhalten mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid Dinitrobenzoyl-acetessigester (BEREND, HEYMANN, J. pr. [2] 65, 291; 69, 458); mit

3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid Trimethoxybenzoyl-acetessigester (Syst. No. 1473) (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1655), mit Cinnamoylchlorid Cinnamoylacetessigester (Syst. No. 1319) (E. FISCHER, KUZEL, *B.* **16**, 166). Aus Natracetessigester und Phenylpropiolsäurechlorid in ätherischer Suspension entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad OC\!-\!-\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 2619) (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1353). Die Reaktion mit Phthalylchlorid führt zu Phthalylacetessigester

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C\!=\!=\!=\!C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad\ \ \rangle O \qquad | \\ \diagdown CO \qquad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 2620) (E. FISCHER, KOCH, *B.* **16**, 651; BÜLOW, *A.* **236**, 185). — Natracetessigester liefert bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester viel O-Carbäthoxy-β-oxy-crotonsäure-äthylester $CH_3\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und wenig Acetylmalonsäurediäthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 474; **45**, 583; *Am.* **14**, 487; NEF, *A.* **266**, 105; **276**, 213; CLAISEN, *B.* **25**, 1761, 1767; vgl. WISLICENUS, EHRLICH, *B.* **7**, 892; CONRAD, GUTHZEIT, *A.* **214**, 35), während aus Kupferacetessigester und Chlorameisensäureäthylester nur Acetylmalonsäurediäthylester entsteht (NEF, *A.* **266**, 110). Bei der Reaktion zwischen Natracetessigester und Phosgen in Benzol bildet sich α-Chlor-acetessigester (BUCHKA, *B.* **18**, 2093). Kupferacetessigester gibt mit Phosgen in Benzol 2.6-Dimethyl-pyron-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester

$$\begin{array}{l} \quad CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 2621) (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 22). Thiophosgen reagiert sowohl mit Natracetessigester als auch mit Kupferacetessigester unter Bildung von Thiocarbonylacetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(:CS)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 288) (BERGGREEN, *B.* **21**, 347). Natracetessigester setzt sich mit Chlorcyan zu Acetylcyanessigester (Syst. No. 292) um (HALLER, HELD, *C. r.* **95**, 235; *A. ch.* [6] **17**, 204). — Mit Acetylsalicylsäurechlorid bildet sich unter Abspaltung von Essigester Acetylbenzotetronsäure

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CO-CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ \diagdown O\!-\!-\!CO \end{array}$$

(ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 193); ähnlich reagieren homologe und substituierte (AN., *A.* **368**, 23) Acetsalicylsäurechloride und Acetoxynaphthoesäurechloride (AN., *A.* **367**, 253; *A.* **367**, 43).

p-Toluol-sulfonchlorid reagiert mit Natracetessigester so, daß einerseits p-Toluol-sulfonsäure, Acetessigester und Chlornatrium entstehen, andrerseits p-toluol-sulfinsaures Natrium und α-Chlor-acetessigester gebildet werden (v. MEYER, v. FINDEISEN, *J. pr.* [2] **65**, 529).

Beispiele für Einwirkung von Alkoholen (auch Alkoholaten) und Phenolen, sowie von Alkylestern anorganischer Säuren und von Mercaptanen. Acetessigester gibt mit viel überschüssigem Methylalkohol, der etwas Natriummethylat enthält, Acetessigsäuremethylester (PETERS, *B.* **20**, 3319; *A.* **257**, 355). Äthylalkohol ist bei 180° ohne Wirkung auf Acetessigester (ISBERT, *A.* **234**, 166). Erhitzt man Acetessigester mit Äthylalkohol in Gegenwart einer sehr geringen Menge Natriumäthylat auf 180°, so erfolgt völlige Zersetzung unter Bildung von Essigsäureäthylester, Aceton, Alkohol, Kohlendioxyd, Natriumcarbonat und harzigen Produkten (ISB., *A.* **234**, 165). Bringt man äquimolekulare Mengen von Acetessigester und von alkoholfreiem Natriumäthylat zusammen, so verläuft die eintretende Reaktion im wesentlichen unter Bildung von Äthylalkohol und Natracetessigester (WISLICENUS, *A.* **186**, 196). Wird das Reaktionsgemenge längere Zeit erhitzt, so bilden sich in beträchtlicher Menge Essigsäureäthylester, Natriumacetat (WIS., *A.* **186**, 200), Natriumcarbonat und resacetsaures Natrium (s. S. 653) (ISB., *A.* **234**, 161, 167). Dieselben Produkte entstehen auch aus Acetessigester und Natriumäthylat bei Gegenwart von Äthylalkohol (ISB., *A.* **234**, 162). Erhitzt man Acetessigester mit dem dritten Teil der zur Bildung von Natracetessigester erforderlichen Menge Natriumäthylat, so entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3\cdot C-CH_2-C\!-\!-\!-O\!-\!-\!-CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\!-\!-CO \quad C-C(CH_3):C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OC\!-\!-\!CH_2\!-\!-\!C\!-\!-\!O\!-\!-\!CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\!=\!=\!C(CH_3)-C-C(CH_3)\!=\!=\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(COLLIE, CHRYSTALL, *Soc.* **91**, 1802). Acetessigester gibt bei Behandlung mit alkoholfreiem Natriumäthylat und wasserfreiem Methylalkohol Methylacetat, wenig Äthylacetat, Äthylalkohol und resacetsaures Natrium, mit alkoholfreiem Natriumäthylat und Propylalkohol Propylacetat, etwas Äthylacetat, Äthylalkohol und resacetsaures Natrium, mit Natriumpropylat und Methylalkohol Methylacetat, wenig Propylacetat, Propylalkohol und resacetsaures Natrium (ISBERT, *A.* **234**, 162, 163, 164). Acetessigester liefert beim Erwärmen mit der 8—10-fachen Menge Isobutylalkohol und einer Spur Natrium auf dem Wasserbade oder beim Kochen ohne Anwesenheit von Natrium Acetessigsäureisobutylester (PETERS, *B.* **20**, 3323; *A.* **257**, 357). Leitet man Chlorwasserstoff in eine Mischung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 12 Mol.-Gew. Alkohol bei —10° und läßt 48 Stunden stehen, so erhält man β-Äthoxy-crotonsäureäthylester (CURTISS, *Am.* **17**, 437). — Beim Erhitzen von Acetessigester mit Menthol auf 140—150° entsteht Acetessigsäurementhylester (Syst. No. 503) (P. COHN, *M.* **21**, 201; LAPWORTH, HANN, *Soc.*

81, 1501). Acetessigester reagiert mit Benzhydrol unter Bildung von Benzhydrylacetessigsäureäthylester $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1299) (FOSSE, *C. r.* **145**, 1291). Analog entsteht mit Xanthydrol Xanthylacetessigester (Syst. No. 2619) (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **143**, 240, 241; *Bl.* [3] **25**, 1011).

Acetessigester gibt mit Phenol bei Einw. von konz. Schwefelsäure — oder besser 73%iger Schwefelsäure (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 831) — 4-Methyl-cumarin $C_6H_4<\begin{matrix}O\text{———}CO\\C(CH_3):CH\end{matrix}$ (Syst. No. 2464) (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2127; v. PECHM., v. KRAFFT, *B.* **34**, 421). Analog dem Phenol können viele substituierte Phenole mit Acetessigester zu Cumarinen kondensiert werden. So wurden Cumarine gewonnen durch Kondensation von Acetessigester mit m- sowie p-Chlor-phenol (CLAYTON, *Soc.* **93**, 2021, 2022), mit p-Brom-phenol (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 831), mit m-Kresol (FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 874), mit p-Kresol (v. PECHM., DUISB., *B.* **16**, 2127; FRIES, KLO., *A.* **362**, 23), mit verschiedenen Xylenolen (CLAY., *Soc.* **93**, 2018), mit Pseudocumenol (CLAY., *Soc.* **93**, 2018). Acetessigester kondensiert sich mit Resorcin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (W. SCHMID, *J. pr.* [2] **25**, 82; MICHAEL, *Am.* **5**, 434) oder mit konz. Schwefelsäure (v. PECHM., DUISB., *B.* **16**, 2122) zu 7-Oxy-4-methyl-cumarin (β-Methylumbelliferon) (Syst. No. 2511); auch aus Natracetessigester und Resorcin in Alkohol entsteht 7-Oxy-4-methyl-cumarin (MICH., *J. pr.* [2] **35**, 454). Mit Hydrochinon und konz. Schwefelsäure entsteht 6-Oxy-4-methyl-cumarin (BORSCHE, *B.* **40**, 2732). Analog wurden erhalten mit Pyrogallol 7.8-Dioxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2532) (WITTENBERG, *J. pr.* [2] **26**, 68; v. PECHM., DUISB., *B.* **16**, 2127), mit Phloroglucin 5.7-Dioxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2532) (v. PECHMANN, COHEN, *B.* **17**, 2189), mit Oxyhydrochinontriacetat 6.7-Dioxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2532) (v. PECHM., v. KRAFFT, *B.* **34**, 423). — Über die Kondensation von m-Amino-phenolen mit Acetessigester s. S. 644—645.

Natracetessigester liefert mit den Alkylnitraten und Alkylsulfaten, analog wie mit den Alkylhaloiden, α-Alkyl-acetessigester, dagegen nicht mit Alkylnitriten, Alkylacetaten und Alkylbenzoaten (NEF, *A.* **309**, 177).

Acetessigester kondensiert sich mit Äthylmercaptan in Gegenwart von HCl zu $\beta.\beta$-Bis-[äthylthio]-buttersäureester $CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (POSNER, *B.* **32**, 2805). Analog verläuft die Reaktion mit Isoamylmercaptan (POSNER, *B.* **34**, 2658), mit Benzylmercaptan (POS., *B.* **34**, 2657) und mit Phenylmercaptan (ESCALES, BAUMANN, *B.* **19**, 1790). Mit Thioglykolsäure wird $\beta.\beta$-Bis-[carboxymethylthio]-buttersäure-äthylester $CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 667) gebildet (BONGARTZ, *B.* **21**, 485). Mit Trimethylendimercaptan entsteht ein öliges Mercaptol, das bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung die Verbindung $H_2C<\begin{matrix}CH_2-SO_2\\CH_2-SO_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2846) liefert (AUTHENRIETH, K. WOLFF, *B.* **32**, 1388).

Beispiele für Einwirkung von Oxoverbindungen *(über die Einwirkung von Oxoverbindungen und Ammoniak s. S. 645)*. Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Acetessigester mit Formaldehyd mittels konz. Natriumacetatlösung entsteht Methylenacetessigester (WÜLFING, D. R. P. 80216; *Frdl.* **4**, 1315). Die Einw. von Acetessigester (2 Mol.-Gew.) auf Formaldehydlösung (1 Mol.-Gew.) bei Anwesenheit von Diäthylamin oder Piperidin unter Kühlung (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 84; RABE, ELZE, *A.* **323**, 97) führt zu einem Produkt, das Methylen-bis-acetessigester und dessen Isomerisationsprodukt, den Methyl-cyclohexanolon-dicarbonsäure-diäthylester $CH_2<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\text{————}CO\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}>CH_2$ (Syst. No. 1452) enthält (RABE, RAHM, *A.* **332**, 3). Acetessigester (2 Mol.-Gew.) reagiert mit Formaldehydlösung (1 Mol.-Gew.) auch ohne Kondensationsmittel unter Bildung von Methylen-bis-acetessigester (Syst. No. 297) (RABE, RAHM, *A.* **332**, 10). Einw. einer absolut ätherischen Lösung von monomolekularem Formaldehyd auf Acetessigester bei -50^0: HARRIES, *B.* **34**, 636. Einw. von Formaldehyd auf Acetessigester in Gegenwart von Natronlauge: ORLOW, *C.* **1907** I, 1182. Kondensiert man gleichmolekulare Mengen Acetessigester und Acetaldehyd durch Sättigen mit Chlorwasserstoff unter starker Kühlung und 24-stündiges Stehenlassen, so erhält man Äthyliden-acetessigester (Syst. No. 282) (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 172). Äthyliden-acetessigester entsteht auch aus gleichmolekularen Mengen Acetessigester und Acetaldehyd durch Einw. von etwas Piperidin (Ammoniak oder Äthylamin) bei niedriger Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 735; D. R. P. 94132; 97734; *C.* **1898** I, 228; II, 695). Die Kondensation von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von Piperidin führt je nach den Bedingungen zu (unreinem) Äthyliden-bis-acetessigester (Syst. No. 297) (RABE, ELZE, *A.* **323**, 99) oder zu Dimethyl-cyclohexanolon-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 1452) (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 104; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 87, 100). Bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Acetessigester mit wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid auf 150—160° entsteht Trichloräthyliden-acetessigester (Syst. No. 282) (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 175). Die Kondensationsprodukte (Syst.

No. 297) von 2 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd (Wallach, *A.* **323,** 145), Isobutyraldehyd (Knoevenagel, *A.* **288,** 323), Isovaleraldehyd (Knoevenagel, *A.* **288,** 331) und Önanthol (Knoevenagel, *A.* **288,** 340) sind entweder als Alkyliden-bis-acetessigester oder als Derivate des Cyclohexanolondicarbonsäurediäthylesters aufzufassen (Rabe, Elze, *A.* **323,** 95). Sättigt man ein Gemisch von 2 Tln. Acetessigester und 1 Tl. Aceton bei -5^0 mit Chlorwasserstoff und kocht das Reaktionsprodukt mit Chinolin (um entstandenes Hydrochlorid des Isopropylidenacetessigesters zu zerlegen), so erhält man Isopropyliden-acetessigester (Syst. No. 282) (Merling, Welde, Eichwede, Skita, *A.* **366,** 131; vgl. Pauly, *B.* **30,** 482). — Natracetessigester kondensiert sich mit Mesityloxyd [unter Abspaltung von äthylkohlensaurem Natrium (Merling, *B.* **38,** 983)] zu den isomeren Ketonen

$$\begin{array}{l}\qquad CH_2\cdot C(CH_3):CH \\ (CH_3)_2C\text{---}CH_2\text{---}CO\end{array} \text{ und } \begin{array}{l}CH:C(CH_3)\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C\text{---}CH_2\text{---}CO\end{array}$$

(Syst. No. 616) (Knoevenagel, *A.* **297,** 185; Wolff, *A.* **322,** 379). Aus Natracetessigester und Phoron entsteht 1.1-Dimethyl-3-isobutenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Knoev., Schwartz, *B.* **39,** 3444). Acetessigester kondensiert sich mit der gleichmolekularen Menge Citral zu Citryliden-acetessigester (Syst. No. 284) bei Einw. von Ammoniak (Knoev., D. R. P. 97734; *C.* **1898** II, 695), von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig (Haarmann & Reimer, D. R. P. 124227; *C.* **1901** II, 902) oder beim Erhitzen mit salzsaurem Piperidin (Knoev., D. R. P. 161171; *C.* **1905** II, 179).

Acetessigester reagiert mit Pulegon in Gegenwart von $ZnCl_2$ unter Bildung von

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C:CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad CH_2\cdot CH_2\cdot C:C(CH_3)_2\end{array}$$

(Syst. No. 620) (Barbier, *C. r.* **127,** 870). Natracetessigester kondensiert sich mit d-Carvon in alkoholischer Lösung zu einem Produkt, welches beim Kochen mit Natronlauge die Verbindung I (s. u.) liefert (Syst. No. 741) (Rabe, Weilinger,

$$\text{I. }\begin{array}{l}CH_2-CH\text{------}CH_2\ CH_2 \\ CO\quad CH(CH_3)CH\cdot C \\ CH_2-C(OH)-CH_2\ CH_3\end{array} \qquad \text{II. }\begin{array}{l}(CH_3)_2CCl\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad CH_2\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$$

B. **36,** 229). Behandelt man ein Gemisch von Acetessigester und d-Carvon unter guter Kühlung mit HCl, so erhält man die β-Form (Ketoform) des Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigesters (s. o. Formel II) (Syst. No. 1309) (Goldschmidt, Kisser, *B.* **20,** 489; Ra., Wei., *B.* **36,** 235). Leitet man in ein Gemisch gleichmolekularer Mengen Acetessigester und Benzaldehyd HCl ein, bis die Masse zu erstarren beginnt, so erhält man 2 isomere Chlorbenzylacetessigester (F: $40-41^0$ und $71-72^0$) (Syst. No. 1292) (Claisen, Matthews, *A.* **218,** 179; Knoevenagel, Vieth, *A.* **281,** 63). — Sättigt man ein auf 0^0 abgekühltes Gemisch gleichmolekularer Mengen Benzaldehyd und Acetessigester mit HCl, entfernt nach 4—5-tägigem Stehen aus dem Reaktionsprodukt den gelösten HCl durch Erwärmen im Vakuum und Durchleiten von CO_2 und destilliert dann im Vakuum, so erhält man Benzalacetessigester (Syst. No. 1296) (Clai., Mat., *A.* **218,** 177; Knoev., Vieth, *A.* **281,** 63). Acetessigester kondensiert sich mit der gleichmolekularen Menge Benzaldehyd auch bei Anwesenheit von Piperidin unterhalb -5^0 zu Benzalacetessigester (Knoev., *B.* **29,** 172; **31,** 738). 2 Mol.-Gew. Acetessigester kondensieren sich mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd bei Gegenwart einer geringen Menge Diäthylamin oder Piperidin (Knoev., Vieth, *A.* **281,** 76) zu einem Gemisch der β^1-, β^2- und β^3-Form des Methyl-phenyl-cyclohexanolon-dicarbonsäurediäthylesters

$$\begin{array}{l}\qquad CH_3\cdot C(OH)\text{---}CH_2\text{------}CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH-CH(C_6H_5)\text{---}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$$

(Syst. No. 1456) (Rabe, *A.* **313,** 167; Rabe, Elze, *A.* **323,** 103). Aus Acetessigester erhält man ferner Cyclohexanolonderivate (Rabe, Elze, *A.* **323,** 83, 92; vgl. indessen Knoev., *B.* **36,** 2118) mit folgenden Aldehyden: p-Chlorbenzaldehyd (Knoev., Weiss, *A.* **303,** 253), m-Nitro-benzaldehyd (Knoev., Schürenberg, *A.* **303,** 232; Ruhemann, *Soc.* **83,** 719; Rabe, Billmann, *A.* **332,** 36), p-Nitro-benzaldehyd (Knoev., H. Hoffmann, *A.* **303,** 236; Rabe, Billmann, *A.* **332,** 31), p-Toluylaldehyd (Flürscheim, *B.* **34,** 787), Cuminol (Knoev., Wedemeyer, *A.* **303,** 240), o-Methoxy-benzaldehyd (Knoev., Groos, *A.* **303,** 250), Vanillin (Knoev., Albert, *B.* **37,** 4477), Furfurol (Knoev., Wed., *A.* **303,** 244) und Piperonal (Knoev., H. Hoffmann, *A.* **303,** 228). Anisaldehyd gibt mit Acetessigester (2 Mol.-Gew.) in Gegenwart von Piperidin Anisal-bis-acetessigester (Syst. No. 1474) (Knoev., Goecke, *A.* **303,** 247). Acetessigester kondensiert sich mit der gleichmolekularen Menge Zimtaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin zu Cinnamyliden-acetessigester (Syst. No. 1297) (Knoev., *B.* **31,** 734). Kondensation von 2 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd: Biginelli, *G.* **19,** 213; Knoev., Werner, *A.* **281,** 91; Rabe, Elze, *A.* **323,** 95; Knoev., *B.* **36,** 2118. Aus äquimolekularen Mengen von Natracetessigester und Benzalaceton in absolutem Äther erhielt Michael (*J. pr.* [2] **49,** 23) δ-Keto-β-phenyl-α-aceto-n-capronsäure-äthylester (Syst. No. 1318). Bei der Reaktion der gleichen Ausgangsmaterialien in alkoholischer Lösung erhielt Vorländer (*B.* **27,** 2058)

Methyl-phenyl-cyclohexenon-carbonsäureäthylester $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 1297) (vgl. RABE, *A.* **342**, 353 Anm.). In Gegenwart von etwas Diäthylamin reagiert Acetessigester mit Benzalaceton unter Bildung von Aceton und Methyl-phenyl-cyclohexanolon-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 1456) (KNOEV., *B.* **35**, 399; RABE, ELZE, *A.* **323**, 103). Kondensation von Acetessigester mit Dibenzalaceton: KNOEV., *B.* **35**, 396; **36**, 2118; RABE, ELZE, *A.* **323**, 95. Kondensation mit Cinnamylidenacetophenon: VORLÄNDER, STAUDINGER, *A.* **345**, 225.

Beim mehrtägigen Stehen von Acetessigester mit Glyoxal und Chlorzink entstehen Silvancarbonsäureessigsäure-diäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}CH \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\text{—}CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2595), Silvancarbonsäureacetessigsäure-diäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}CH\ CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\text{—}CH(CO\cdot CH_3) \end{matrix}$ (Syst. No. 2621) und eine [mit diesem isomere (?)] Verbindung, die in Tafeln vom Schmelzpunkt 139° krystallisiert (POLONOWSKY, *A.* **246**, 5). Natracetessigester kondensiert sich mit Benzil zur Natriumverbindung des „Anhydrodibenzilacetessigesters" $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)\text{————}O\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2621) (JAPP, SANDER, *Soc.* **69**, 736). — Acetessigester (1 Mol.-Gew.) kondensiert sich mit Chinon (1 Mol.-Gew.) beim Erwärmen mit einer 50%igen alkoholischen Zinkchloridlösung zu 5- oder 6-Oxy-2-methyl-cumaron-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2614) (IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 80; s. a. GRAEBE, LEVY, *A.* **283**, 246). Einw. des Acetessigesters auf Toluchinon s. GRAEBE, LEVY, *A.* **283**, 246. Acetessigester kondensiert sich mit der gleichmolekularen Menge Acenaphthenchinon bei Gegenwart von wäßr. Kalilauge zu der Verbindung $C_{10}H_6\!\left\langle\begin{matrix} CO\ \ CO_2\cdot C_2H_5 \\ C = C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}\right.$ (Syst. No. 1323) (RECCHI, *G.* **32** II, 365). Aus 2 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Acenaphthenchinon erhält man mit überschüssigem Ammoniak die Verbindung $C_{10}H_6\!\left\langle\begin{matrix} C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.$ (Syst. No. 1362) (RE., *G.* **32** II, 366). Acetessigester kondensiert sich mit Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Kalilauge (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **43**, 28) oder Piperidin (LACHOWICZ, *M.* **17**, 344) zu Phenanthroxylen-acetessigester $\begin{matrix} C_6H_4\cdot CO\ \ CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_4\cdot C\text{==}C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 1324).

Aus Acetessigester und der gleichmolekularen Menge Salicylaldehyd entsteht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (RAP, *G.* **27** II, 498) oder in Gegenwart von etwas Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 732) Aceto-cumarin $C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix} O\text{—}CO\ CH_3 \\ CH:C\text{—}CO \end{matrix}\right.$ (Syst. No. 2480). Über die analog verlaufende Kondensation von β-Oxy-α-naphthaldehyd mit Acetessigester s. KNOEVENAGEL, SCHRÖTER, *B.* **37**, 4484. Über die Kondensation von Acetessigester mit Vanillin in Gegenwart von Basen vgl.: KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4476. Über eine Verbindung aus Acetessigester und Glykose vgl.: SCHIFF, *A.* **244**, 27.

Beispiele für Einwirkung von Säuren, Säureestern, Säureanhydriden (Einw. von Säurechloriden s. S. 638). Acetessigester kondensiert sich mit Orthoameisensäureester bei $^1/_2$tägigem Kochen mit Essigsäureanhydrid zu Methenyl-bis-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 298) (CLAISEN, *A.* **297**, 35; Höchster Farbw., D. R. P. 79087; *B.* **28** Ref., 366). Aus Acetessigester und Orthoameisensäureester entsteht bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure β-Äthoxy-crotonsäure-äthylester (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] 15, 567). Beim Erhitzen von Acetessigester mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 200° entsteht Dehydracetsäure (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 123). Kocht man Acetessigester unter sorgfältigem Ausschluß von Alkali oder anderen Kondensationsmitteln mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so findet nur in sehr geringem Betrage Aufnahme einer Acetylgruppe, und zwar an Sauerstoff, statt. Bei Gegenwart von Alkali (schon in Spuren) entsteht dagegen Diacetessigester (C-Acetyl-acetessigester). Die Gegenwart von Pyridin (in geringerem Grade auch Dimethylanilin und Chinolin) begünstigen die Bildung von O-Acetyl-acetessigester (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3372, 3373). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf Acetessigester entsteht neben dem O-Acetyl-acetessigester auch Diacetessigester (D., ST., *B.* **37**, 3375, 3378). — Natracetessigester kondensiert sich mit Acrylsäureäthylester zu α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 317). Aus Natracetessigester und Crotonsäureäthylester entsteht

Methyl-dihydroresorcylsäureäthylester $\begin{matrix} CO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 1309) (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 195).

Mit Zimtsäureester kondensiert sich Acetessigester zu Phenyldihydroresorcylsäureäthylester (Syst. No. 1319) (MICHAEL, *Am.* **9**, 117). Digeriert man Acetessigester mit Phenylpropiolsäureäthylester und Natriumäthylat auf dem Wasserbade, so erhält man Methylphenyl-pyron-carbonsäure-äthylester $\begin{matrix} HC:C(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC - O - C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 253). Analog verläuft die Reaktion mit p-Nitro-phenylpropiolsäureäthylester (RUH., CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 782). — Natracetessigester kondensiert sich in alkoholischer Lösung mit Δ^1-Dihydro-α-naphthoesäureäthylester zu Dioxo-oktahydrophenanthrencarbonsäureester (RABE, *B.* **31**, 1900).

Acetessigester gibt mit Oxalsäure bei 120° CO_2, Aceton und Oxalsäurediäthylester (WEDEL, *A.* **219**, 118). Mit Bernsteinsäure werden bei 180° CO_2, Aceton, Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäurediäthylester erhalten (WEDEL, *A.* **219**, 118). Beim Erhitzen von Acetessigester mit wasserfreiem Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid entstehen der Monoäthylester der Methronsäure $\begin{matrix} HO_2C\cdot C - CH \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (FITTIG, v. EYNERN, *A.* **250**, 178; TREPHILJEW, *B.* **39**, 1860; Ж. **38**, 351), nebst dem Diäthylester der Methronsäure (TRE., *B.* **41**, 2545; Ж. **40**, 1338). Acetessigester kondensiert sich mit Dimethylmalonsäureester bei Gegenwart von Natrium zu β-Oxo-$\alpha.\alpha$-dimethyl-glutarsäure-diäthylester (Syst. No. 292) (PERKIN, SMITH, *Soc.* **83**, 12). Aus Natracetessigester und Fumarsäurediäthylester bildet sich α-Acetyl-tricarballylsäure-triäthylester (Syst. No. 302) (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 727). Acetessigester liefert mit maleinsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine Verbindung $C_{11}H_{14}O_5$ (F: 137°) (TRE., *B.* **40**, 4389; Ж. **39**, 1619; *C.* **1908 I**, 1532). Die Kondensation mit Acetylendicarbonsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat führt zu Acetyl-aconitsäuretriäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 783). Acetessigester liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat Phthalaconcarbonsäureäthylester (s. Formel I) (Syst. No. 1328) neben Tribenzoylenbenzol (GABRIEL, *B.* **14**, 926; **17**, 1389). Natracetessigester liefert mit einer heißen alkoholischen Lösung von Phthalsäureanhydrid das Natriumsalz der Verbindung $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1356) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 452). — Aus Natracetessigester und Benzalmalonsäureester bildet sich in alkoholischer Lösung die Natriumverbindung des Phenyl-cyclohexandion-dicarbonsäurediäthylesters $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH - CH(C_6H_5) - CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CO - CH_2 - CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1357) (BREDT, *B.* **24**, 604).

I. (Strukturformel: CH_3; CO, $CO_2\cdot C_2H_5$; C_6H_4, C_6H_4; CO)

Beim Erhitzen von Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° entsteht Thiocarbacetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(:CS)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 288) (NORTON, OPPENHEIM, *B.* **10**, 703; EMMERLING, *B.* **28**, 2886). Beim Eingießen von Schwefelkohlenstoff in das Reaktionsprodukt aus 400 g Natrium und 4 kg Essigester entsteht die Natriumverbindung des Thiorufinsäuretriäthylesters (S. 653) (EMMERLING, *B.* **28**, 2883; vgl. NORTON, OPPENHEIM, *B.* **10**, 701). Acetessigester gibt mit [Methoxymethyl]-malonester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Chlorzink α-Acetyl-α'-carboxy-glutarsäuretriäthylester (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1786). — Natracetessigester reagiert mit Isopropylidenacetessigester in Alkohol unter Bildung von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Höchster Farbw. D. R. P. 148080; *C.* **1904 I**, 328; MERLING, WELDE, EICHWEDE, SKITA, *A.* **366**, 141). Acetessigester kondensiert sich in alkoholischer Lösung mit der gleichmolekularen Menge Benzalacetessigester bei Gegenwart von etwas Diäthylamin (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 76) oder von Natriumäthylat (RABE, *A.* **313**, 166, Anm. 170) zu der β^1-, β^2- und β^3-Form des Methyl-phenyl-cyclohexanolon-dicarbonsäurediäthylesters (Syst. No. 1456) (RABE, *A.* **313**, 167; RABE, ELZE, *A.* **323**, 103). Die Reaktion zwischen Natracetessigester und Äthoxymethylenacetessigester in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur führt zu Methenyl-bis-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 298) (CLAISEN, *A.* **297**, 35; Höchster Farbwerke, D. R. P. 79087; *B.* **28** Ref., 366). Beim Verschmelzen von Natracetessigester mit Äthoxymethylenacetessigester entstehen Xanthophansäure und Glaukophansäure (CLAISEN, *A.* **297**, 49), ferner eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ (Syst. No. 318, bei α-Oxymethylen-acetessigsäure) (LIEBERMANN, *B.* **39**, 2073).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen (auch Aminooxy-, Aminooxo-Verbindungen und Aminosäuren). Beim Einleiten von Methylamin in Acetessigester, der unter 0° abgekühlt ist, entsteht β-Oxy-β-[methylamino]-buttersäure-äthylester (Syst. No.

335) (KUCKERT, *B.* **18**, 618). Erwärmt man Acetessigester mit wäßr. Methylaminlösung, so erhält man β-[Methylamino]-crotonsäure-äthylester (Syst. No. 335) (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 420 Anm.). — Aus Acetessigester und Diäthylamin erhält man β-[Diäthylamino]-crotonsäure-äthylester (Syst. No. 370) (KUCKERT, *B.* **18**, 619).

Erwärmt man äquivalente Mengen Acetessigester und Anilin auf dem Wasserbade, so erhält man β-Anilino-crotonsäure-äthylester (Syst. No. 1652) (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 944; KNORR, *B.* **20**, 1397; *A.* **236**, 73). Erhitzt man dagegen 3—4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—135°, so entsteht Acetessigsäureanilid (Syst. No. 1652) (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1169; KN., *A.* **236**, 75). Bei der Destillation äquivalenter Mengen Acetessigester und Anilin entstehen Alkohol, Aceton und symm. Diphenylharnstoff (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **9**, 1098; KN., *A.* **236**, 72). Erhitzt man Acetessigester längere Zeit mit der äquivalenten Menge Methylanilin und digeriert das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure, so erhält man Methyllepidon $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)=CH}_{N(CH_3)-CO}$ (Syst. No. 3184) (KNORR, *A.* **236**, 106; vgl. Höchster Farbwerke, D. R. P. 32281; *Frdl.* **1**, 199). — Beim Eintropfen von 32 g Benzylamin in eine Mischung von 39 g Acetessigester mit 100 g Äther, die auf —5° abgekühlt ist, entstehen die α- und β-Form des β-Benzylamino-crotonsäureäthylesters (Syst. No. 1699) (MÖHLAU, *B.* **27**, 3377; vgl. HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3003). Vermischt man 32 g Benzylamin mit 39 g Acetessigester und erwärmt das Reaktionsprodukt nach Zusatz von geglühter Pottasche kurze Zeit auf dem Wasserbad, so erhält man ausschließlich die β-Form des β-Benzylamino-crotonsäure-äthylesters (MÖHLAU, *B.* **27**, 3378). Bei 3-stündigem Erhitzen gleichmolekularer Mengen Benzylamin und Acetessigester auf 150° im Druckrohr entsteht β-Benzylamino-crotonsäure-benzylamid (Syst. No. 1699) (MÖHLAU, *B.* **27**, 3380).

Aus (2 Mol.-Gew.) Acetessigester und (1 Mol.-Gew.) Äthylendiamin entsteht in alkoholischer Lösung N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylester] $[-CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5]$ (Syst. No. 343) (MASON, *B.* **20**, 274; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 39149; *Frdl.* **1**, 214). — Schüttelt man 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester, so erhält man β-[o-Amino-anilino]-crotonsäure-äthylester $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1752) (HINSBERG, KOLLER, *B.* **29**, 1500). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester auf 170°, so entsteht die Verbindung $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1752) (KNORR, *B.* **17**, 545; vgl. KNORR, *A.* **236**, 75). Durch Einw. von Acetessigester auf die gleichmolekulare Menge 3.4-Diamino-toluol erhält man die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1778) (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **12**, 953; vgl. HINSBERG, KOLLER, *B.* **29**, 1497), welche beim Erhitzen auf 110—120° in Äthenyltoluylendiamin $CH_3\cdot C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3475) und Essigsäureäthylester zerfällt (WITT, *B.* **19**, 2977). Läßt man Acetessigester mit 1.8-Diamino-naphthalin in der Kälte stehen, so bildet sich die Verbindung $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3648), welche beim Erhitzen auf 150° in Essigsäureäthylester und Methylperimidin $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3486) zerfällt; erhitzt man Acetessigester mit 1.8-Diamino-naphthalin zum Sieden, so entsteht Acetonylperimidin $C_{10}H_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 3571); kocht man Acetessigester und 1.8-Diamino-naphthalin in verdünnt-salzsaurer Lösung, so entstehen Methylperimidin und Essigester (SACHS, *A.* **365**, 73, 156). Acetessigester gibt beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge m-Phenylendiamin auf 130° 2-Oxy-7(?)-amino-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3423) (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 798). Beim Erhitzen von Acetessigester mit Benzidin auf 110—120° entsteht N.N'-Bis-[acetoacetyl]-benzidin neben Mono-acetoacetyl-benzidin (Syst. No. 1786) (HEIDRICH, *M.* **19**, 692).

Acetessigester vereinigt sich mit Aminoäthylalkohol zu einer Verbindung $\begin{matrix}CH_2\cdot O-\\CH_2\cdot NH\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ oder $CH_3\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4303) (KNORR, ROESSLER, *B.* **36**, 1283). Liefert beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge o-Amino-phenol die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 4307) (HANTZSCH, *B.* **16**, 1949). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Acetessigester und m-Amino-phenol 3 Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht ein öliges Kondensationsprodukt (wahrscheinlich β-[m-Oxyanilino]-crotonsäure-äthylester), welches beim Erhitzen auf 250—260° in 4.7(?)-Dioxy-2-methyl-chinolin (Syst. No. 3137) übergeht (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B.* **32**, 3704; vgl. v. PE., *B.* **32**, 3686). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Acetessigester und m-Amino-phenol im Druckrohr auf ca. 150°, so erhält man 2.7(?)-Dioxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3137) (v. PE., SCHW., *B.* **32**, 3700; vgl. v. PE., *B.* **32**, 3688). Beim Kochen mit alkoholischer Zinkchloridlösung kondensieren sich Acetessigester und m-Amino-phenol zu 7-Amino-4-methyl-

cumarin (Syst. No. 2643), 2.7(?)-Dioxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3137), 7(?)-Oxy-2.4.4-trimethyl-dihydro-chinolin $HO\cdot C_6H_3\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2-CH_2\\ N\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3113) und der Verbindung $\begin{matrix}HC=C(CH_3)\\ OC-O\end{matrix}\rangle C_6H_2\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2-CH_2\\ N\!=\!=\!=\!C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4281) (v. PE., SCHW., *B.* **32**, 3696, 3699; vgl. v. PE., *B.* **32**, 3686). Kondensation des Acetessigesters mit m-Methylamino-phenol: v. PE., SCHW., *B.* **32**, 3697, mit m-Dimethylamino-phenol: v. PE., SCHAAL, *B.* **30**, 277; **32**, 3690; vgl. v. PE., *B.* **32**, 3682. — Acetessigester gibt mit Aminocampher ein Kondensationsprodukt, das durch Behandlung mit Natriumäthylat und Kochen des aldolartigen Zwischenprodukts mit Alkohol Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-äthylester $\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-C-C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH_3\cdot C\cdot CH_3\\ H_2C-CH-C-NH-C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3253) liefert (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 46). Mit o-Amino-benzaldehyd in wäßr. Lösung kondensiert sich Acetessigester bei Gegenwart von Alkali zu 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3258) (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* **16**, 1836; HANTZSCH, *B.* **19**, 37). Gibt mit o-Amino-acetophenon bei kurzem Kochen 2-Oxy-4-methyl-3-aceto-chinolin (Syst. No. 3239) (CAMPS, *Ar.* **240**, 140). Durch Erwärmen von Acetessigester mit ω-Amino-acetophenon und Natriumacetat in verdünnter Essigsäure erhält man 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3003). — Acetessigester liefert mit Aminoessigsäureäthylester die Verbindung $CH_3\cdot C(NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$: $CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 280) (E. FISCHER, *B.* **34**, 437). Beim Kochen von Acetessigester mit Anthranilsäure entstehen eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_5N_2$ (s. bei Anthranilsäure, Syst. No. 1889) und 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3341) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **27**, 1398). Acetessigester liefert beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge m-Amino-benzoesäure m-[Acetoacetylamino]-benzoesäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1905) (PELLIZZARI, *G.* **21**, 343). Kocht man Acetessigester mit m-Amino-benzoesäure in Alkohol, so entsteht β-[m-Carboxy-anilino]-crotonsäure-äthylester $CH_3\cdot C(\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\!:\!CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1905) (PELLIZZARI, *G.* **21**, 341). Acetessigester gibt bei längerem Erhitzen mit p-Amino-benzoesäure p-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure (Syst. No. 1905) (TROEGER, *J. pr.* [2] **60**, 508); beim Erwärmen mit p-Amino-benzoesäure in Gegenwart von etwas Pyridin entsteht die Verbindung $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot COH_2$ (?) (Syst. No. 1905) (TROEGER, *J. pr.* [2] **60**, 510). Acetessigester liefert mit Isatinsäure in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 3290) (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 316). Analog entsteht aus Acetessigester mit der Methylisatinsäure $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^4(CO\cdot CO_2H)^3$ 2.6-Dimethyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 3291) (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 483).

Beispiele für Einwirkung von Oxoverbindungen und Ammoniak sowie Aminen usw. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf ein Gemisch von Acetessigester und Formaldehydlösung erhält man Dihydrolutidin-dicarbonsäurediäthylester $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3276) (SCHIFF, PROSIO, *G.* **25** II, 70; GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440). Auch durch Erhitzen von Acetessigester mit Hexamethylentetramin und Zinkchlorid auf 100° gewinnt man Dihydrolutidin-dicarbonsäurediäthylester (neben Lutidindicarbonsäurediäthylester) (GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2740). Acetessigester (2 Mol.-Gew.) liefert beim Erwärmen mit (1 Mol.-Gew.) Acetaldehydammoniak Dihydrokollidin-dicarbonsäurediäthylester $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH_3\cdot C-NH-C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3276) (HANTZSCH, *A.* **215**, 8). Erwärmt man aber 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehydammoniak und 1 Mol.-Gew. freiem Aldehyd, so resultiert 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3251) (R. MICHAEL, *B.* **18**, 2022). Über die Einw. von Natracetessigester auf Aldehydammoniak s. A. MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 457. Aus Acetessigester, Acetaldehyd und Methylamin entsteht in kleiner Menge N-Methyl-dihydrokollidin-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 3276) (HANTZSCH, *B.* **18**, 2580). — Acetessigester (1 Mol.-Gew.) liefert mit Benzaldehyd (2 Mol.-Gew.) und alkoholischem Ammoniak in der Kälte die Verbindung $C_6H_5\cdot CH\!:\!N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3)\!:\!CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 630) (LACHOWICZ, *M.* **17**, 347). Bei gelindem Erwärmen kondensiert sich Acetessigester (2 Mol.-Gew.) mit Benzaldehyd (1 Mol.-Gew.) und alkoholischem Ammoniak zu Phenyl-dihydrolutidin-dicarbonsäurediäthylester (R. SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 1607). Dieselbe Verbindung erhält man aus Acetessigester, Benzaldehyd und β-Amino-crotonsäure-äthylester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 742), sowie aus Acetessigester, Hydrobenzamid und β-Amino-crotonsäure-äthylester (KNOEV., *B.* **31**, 742). Dihydrolutidinderivate (Syst. No. 3276) erhält man ferner aus Acetessigester und Ammoniak durch Kondensation mit Propionaldehyd (ENGELMANN, *A.* **231**, 38), Butyraldehyd (JÄCKLE, *A.* **246**, 34), Isobutyraldehyd (ENGELMANN, *A.* **231**, 47), Isovaleraldehyd (ENGEL-

MANN, *A.* **231**, 56), Önanthol (JÄCKLE, *A.* **246**, 38) und Myristinaldehyd (KRAFFT, MAI, *B.* **22**, 1757); (Syst. No. 3293) mit p-Chlor-benzaldehyd (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65** 287), o-Nitro-benzaldehyd (LEPETIT, *B.* **20**, 1341), m-Nitro-benzaldehyd (LEPETIT, *B.* **20**, 1338; Höchster Farbwerke D. R. P. 42295; *Frdl.* **1**, 195), p-Nitro-benzaldehyd (LEPETIT, *B.* **20**, 1340) und Phenylacetaldehyd (JEANRENAUD, *B.* **21**, 1783); (Syst. No. 3294) mit Zimtaldehyd (EPSTEIN, *A.* **231**, 3; vgl. BIGINELLI, *G.* **23** I, 386); auch (Syst. No. 4327) mit Furfurol (R. SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 1607).

Acetessigester vereinigt sich mit Benzalanilin zu Benzalanilinacetessigester (Syst. No. 1916) (R. SCHIFF, *B.* **31**, 2 5; vgl. MORRELL, BELLARS, *Soc.* **83**, 1292); bei Gegenwart größerer Mengen Natriumäthylat (0,03 g auf 1 g Acetessigester) entstehen unter Abspaltung von Anilin die β^1- und β^2-Form des Methyl-phenyl-cyclohexanolon-dicarbonsäurediäthylesters (MORRELL, BELLARS, *Soc.* **83**, 1296). Beim Erwärmen von (2 Mol. Gew.) Acetessigester mit Benzalanilin (1 Mol.-Gew.) und Alkohol entsteht Diphenyl-dihydrolutidin-dicarbonsäurediäthylester

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot \ddot{C}\cdot CH(C_6H_5)\cdot \ddot{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$$ (Syst. No. 3293) (LACHOWICZ, *M.* **17**, 350).

Durch Einw. von Ammoniak auf ein Gemisch aus Chloraceton und Acetessigester entsteht 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3246) (HANTZSCH, *B.* **23**, 1474; KORSCHUN, *B.* **37**, 2196), daneben 2.4-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2574) und eine Verbindung $C_7H_{14}O_4$ (S. 653) (FEIST, *B.* **35**, 1539, 1545; vgl. KOR., *B.* **37**, 2196). Durch Zusammenwirken von Acetessigester, Chloraceton und Anilin entsteht 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3246) (FEIST, *B.* **35**, 1546). Acetessigester liefert beim Erwärmen mit Methyl-α-chloräthyl-keton und Ammoniak 2.4 5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3246) (KORSCHUN, *B.* **38**, 1128).

Ein molekulares Gemisch von Acetessigester mit Cyanessigester wirkt auf Aldehyde und Ammoniak unter Bildung von $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CHR\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ (R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5) sowie anderen Produkten ein (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 332).

Läßt man (2 Mol.-Gew.) Acetessigester mit einer Lösung von (1 Mol.-Gew.) Rhamnose in absolutem Methylalkohol unter Zusatz von Ammoniak mehrere Tage stehen, so erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{32}O_8N_2 = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH[N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (S. 657) (RAÝMAN, CHODOŮNSKY, *B.* **22**, 304; RAÝMAN, POHL, *B.* **22**, 3249). Einw. von Glykose und alkoholischem Ammoniak auf Acetessigester: BIGINELLI, *G.* **19**, 215.

Beispiele für Einwirkung von Säureamiden, Amidinen, Guanidinen, Amidoximen. Beim Erhitzen von Acetessigester mit Formamid und Zinkchlorid auf 100° entstehen 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3251) und zuweilen eine bei 77° schmelzende Base $C_{12}H_{15}O_2N$ (CANZONERI, SPICA, *G.* **14**, 449; **15**, 173; **16**, 452). Acetessigester gibt mit salzsaurem Formiminoäthyläther in Alkohol $\beta.\beta$-Diäthoxy-buttersäure-äthylester (CLAISEN, *B.* **31**, 1012). Acetessigester (2 Mol.-Gew.) liefert beim Kochen mit Acetamid (1 Mol.-Gew.) und etwas Aluminiumchlorid den bei 63° schmelzenden β-Acetamino-crotonsäure-äthylester (CANZONERI, SPICA, *G.* **14**, 491).

Acetessigester kondensiert sich mit Urethan beim Erhitzen mit Äther und etwas Salmiak auf 140—150° zu β-[Carbäthoxy-amino]-crotonsäure-äthylester (MEISTER, *A.* **244**, 235). Er vereinigt sich mit Phenylisocyanat zum Acetylmalonsäureäthylesteranilid (DIECKMANN, *B.* **33**, 2003; MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 71); ähnlich reagieren die Metallderivate des Acetessigesters (MICH., *B.* **38**, 30, 43; DIE., HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4632). — Läßt man Acetessigester mit Harnstoff in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas starker Salzsäure mehrere Tage stehen, so erhält man β-Ureido-crotonsäure-äthylester (BEHREND, *A.* **229**, 5; BEH., ROOSEN, *A.* **251**, 238). Behandelt man aber Natracetessigester (2 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung mit Harnstoff (1 Mol.-Gew.), so erhält man die Verbindung $CO[NH\cdot C(CH_3)(ONa)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (ERNERT, *A.* **258**, 360). Läßt man gleichmolekulare Mengen Acetessigester und (rhodanammonhaltigen) Thioharnstoff mit etwas konz. Salzsäure in alkoholischer Lösung einige Tage stehen, so erhält man eine unbeständige Verbindung $CH_3\cdot C(OH)(NH\cdot CS\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (LIST, *A.* **236**, 3). Erhitzt man aber Acetessigester mit Thioharnstoff, so entsteht 6-Oxo-2-thio-4-methyl-tetrahydropyrimidin (Methyl-thiouracil) $SC{<}{\begin{matrix} NH\cdot C(CH_3) \\ NH\text{——}CO \end{matrix}}{>}CH$ (Syst. No. 3588) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **25**, 72; vgl. BEHREND, *A.* **229**, 13 Fußnote). Auch aus Natracetessigester erhält man durch Kondensation mit Thioharnstoff Methylthiouracil (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **42**, 105). Kondensiert man Acetessigester mit N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff $CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$ und kocht das erhaltene 6-Oxo-2-äthylthio-1.4-dimethyl-dihydropyrimidin mit konz. Salzsäure, so erhält man 2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin $OC{<}{\begin{matrix} NH\text{———}C(CH_3) \\ N(CH_3)\text{——}CO \end{matrix}}{>}CH$ (Syst. No. 3588) (JOHNSON, HEYL, *Am.* **37**, 636). Einw. von Phenylharnstoff und von N·N'-Diphenyl-harnstoff auf Acetessigester: KIESSLING, *A.* **349**, 302, 321. — Acetessigester reagiert mit Carbobisphenylimid

bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1654) (W. TRAUBE, EYME, *B* **32**, 3178).

Beim Erhitzen von Acetessigester mit Diphenylformamidin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ entsteht Anilinomethylen-acetessigsäureanilid $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1653) (DAINS, *B.* **35**, 2509). Acetessigester liefert bei mehrtägigem Stehen mit der gleichmolekularen Menge Benzamidin-hydrochlorid und 10%iger Natronlauge 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3569) (PINNER, *B.* **17**, 2519; **18**, 759). Die gleiche Verbindung entsteht bei der Kondensation mit freiem Benziminoäthyläther (P., *B.* **23**, 3820). Beim Erwärmen mit Guanidincarbonat in Alkohol entsteht 6-Oxo-2-imino-4-methyl-tetrahydropyrimidin $HN:C{<}\begin{matrix}NH-C(CH_3)\\NH\text{———}CO\end{matrix}{>}CH$ (Syst. No. 3588) (JÄGER, *A.* **262**, 365; KÖHLER, *B.* **19**, 220; vgl. CURATOLO, *G.* **20**, 585). Beim Erhitzen mit kohlensaurem Methylguanidin und Alkohol auf 105—110° entstehen 6-Oxo-2-imino-1.4-dimethyl-tetrahydropyrimidin und 6-Oxo-2-methylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin (Syst. No. 3588) (MAJIMA, *B.* **41**, 179). Über die analog verlaufende Kondensation des Acetessigesters mit Allylguanidin s. MAJIMA, *B.* **41**, 183. Acetessigester kondensiert sich mit Dicyandiamid bei Gegenwart von Natriumäthylat zu der Verbindung $NC\cdot N:C{<}\begin{matrix}NH-C(CH_3)\\NH\text{———}CO\end{matrix}{>}CH$ (Syst. No. 3588) (MERCK, D. R. P. 158591; *C.* **1905** I, 784; POHL, *J. pr.* [2] **77**, 542). — Gibt beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge Benzamidoxim die Verbindung

$C_6H_5\cdot C{\lessgtr}\begin{matrix}N\cdot O\\N:C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4549) (TIEMANN, *B.* **22**, 2414).

Beispiele für die Einwirkung von Säurenitrilen. Durch längere Einw. von Blausäure auf Acetessigester und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhält man α-Oxy-α-methyl-bernsteinsäure (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 287; MARCKWALD, AXELROD, *B.* **32**, 713). Acetessigester treibt beim Kochen mit wäßr. Kaliumcyanidlösung alle Blausäure aus, wobei seine zunächst entstehende Kaliumverbindung Kaliumdicarbonat und Aceton abspaltet (GEUTHER, *A.* **244**, 195). Erhitzt man Acetessigester in absolutem Alkohol mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanid auf 100°, so entstehen in geringem Betrage Kaliumacetessigester und Blausäure (GEUTHER, *A.* **244**, 195). Acetessigester gibt mit Dicyan, wenn man es in die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung bei 0° einleitet, β-Imino-α-acetyl-β-cyan-propionsäure-äthylester („Dicyan-acetessigester") $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CN$ (Syst. No. 297), neben wenig $\beta.\beta'$-Diimino-$\alpha.\alpha'$-diacetyl adipinsäure-diäthylester („Dicyan-bis-acetessigester") $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 308) (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2942; TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, 133). Leitet man Dicyan in die alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Lösung des Acetessigesters, ohne zu kühlen, ein, so entsteht ausschließlich $\beta.\beta'$-Diimino-$\alpha.\alpha'$-diacetyl-adipinsäurediäthylester (W. TR., *B.* **31**, 2942). Acetessigester vereinigt sich bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat in alkoholischer Lösung mit β-Imino-α-acetyl-β-cyan-propionsäure-äthylester zu $\beta.\beta'$-Diimino-$\alpha.\alpha'$-diacetyl-adipinsäure-diäthylester (W. TR., *B.* **31**, 2942). Kondensiert sich mit $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bei Gegenwart von Natriumäthylat zu der Verbindung $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C\text{——}C:NH\ \ CO\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C\cdot N:C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3368) (W. TR., *B.* **31**, 2945; TR., BRAUMANN, *A.* **332**, 113). Liefert mit $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bei Gegenwart von Natriumäthylat die Verbindung $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH-C:NH\ \ CO\cdot CH_3\\ OC\cdot N:C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3369) (W. TR., HOEPNER, *A.* **332**, 129); analog verläuft die Kondensation mit $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (W. TR., SANDER, *A.* **332**, 156). Acetessigester läßt sich mit Diacetonitril $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ durch etwas Piperidin unvollkommen zu 4-Oxy-2.6-dimethyl-3-cyan-pyridin (Syst. No. 3331) kondensieren; die analoge Reaktion mit Benzoacetodinitril $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ unter dem Einfluß von HCl führt zu 4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-3-cyan-pyridin (E. v. MEYER, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 523). Natracetessigester reagiert in alkoholischer Lösung mit Cyanformanilid unter Bildung von Acetylmalonsäureäthylesteranilid $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1654) (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2982). — Natracetessigester gibt mit Äthylrhodanid Natrium-Acetylcyanessigester (KOHLER, *Am.* **22**, 77); Kupferacetessigester liefert mit Äthylrhodanid Kupfer-Acetylcyanessigester neben Cupromercaptid, Diäthyldisulfid und Acetessigester (KOHLER, *Am.* **22**, 70).

Beispiele für Einwirkung von Hydroxylaminen, Nitrosoverbindungen, Isonitrosoverbindungen und Nitroverbindungen. Acetessigester liefert mit β-Phenylhydroxylamin eine Verbindung $C_{22}H_{24}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 120—121° und eine Verbindung $C_{22}H_{24}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 136° (s. bei Phenylhydroxylamin, Syst. No 1932), mit β-p-Tolylhydroxylamin eine Verbindung $C_{13}H_{15}O_2N$ (SCHEIBER, WOLF, *A.* **357**, 31). — Er kondensiert sich mit p-Nitroso-dimethylanilin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Soda

zu β-Keto-α-[p-dimethylamino-phenylimino]-buttersäure-äthylester $CH_3\cdot CO\cdot C[:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1773) (SACHS, KRAFT, *B.* **36**, 3234; vgl. SACHS, D.R.P. 109486; *C.* **1900** II, 407). Kondensation von Acetessigester mit p-Nitroso-phenol: SACHS, D. R. P. 121974; *C.* **1901** II, 71. Aus einer Mischung von Acetessigester mit Isonitrosoaceton erhält man durch Behandlung mit Zinkstaub in verdünnt-essigsaurer Lösung 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3246) (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3007). Behandelt man eine Lösung äquimolekularer Mengen Acetessigester und Isonitrosoacetessigester in Essigsäure mit Zinkstaub, so erhält man 2.4-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3276) (KNORR, *A.* **236**, 318). Bei Einw. von Zinkstaub auf eine eisessigsaure Lösung äquimolekularer Mengen von Acetessigester und Isonitrosoacetessigsäureanilid erhält man die Verbindung $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3276) (K., *A.* **236**, 330). — Natracetessigester liefert mit 1.3.5-Trinitro-benzol das Additionsprodukt $C_6H_3(NO_2)_3 + 3NaC_6H_9O_3$ (s. bei 1.3.5-Trinitro-benzol, Syst. No. 465) mit 2.4.6-Trinitro-anisol das Additionsprodukt $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3 + 3NaC_6H_9O_3$ (Syst. No. 523) (JACKSON, GAZZOLO, *Am.* **23**, 385, 390).

Beispiele für Einwirkung von Hydrazinen. Acetessigester liefert, in ätherischer Lösung mit der gleichmolekularen Menge Phenylhydrazin unter Kühlung versetzt, das Phenylhydrazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2048) (NEF, *A.* **266**, 71). Erhitzt man gleichmolekulare Mengen Acetessigester und Phenylhydrazin nach Entfernung des zunächst abgeschiedenen Wassers auf dem Wasserbade, so erhält man 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (KNORR, *B.* **16**, 2597; *A.* **238**, 147; D. R. P. 26429; *Frdl.* **1**, 208). In mineralsaurer Lösung kondensieren sich gleichmolekulare Mengen Acetessigester mit Phenylhydrazin zu 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) und 5-Äthoxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3506) (STOLZ, *B.* **28**, 632; Höchster Farbwerke, D. R. P. 72824; *Frdl.* **3**, 936; KNORR, *B.* **28**, 710; vgl. FREER, *J. pr.* [2] **45**, 414; **47**, 246; MICHAEL, *Am.* **14**, 517). Läßt man 2 Mol.-Gew. Acetessigester auf 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur einwirken, so entstehen die Verbindung $\begin{matrix} N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \\ CH_3\cdot C \text{————} CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ und die Verbindung $\begin{matrix} N\cdot N(C_6H_5)\cdot C \text{——} O \text{——} CO \\ CH_3\cdot C \text{————} C \text{—} C(CH_3) \text{=} CH \end{matrix}$ (STOLLÉ, *B.* **38**, 3023, 3856). Erhitzt man 1 Tl. Acetessigester mit 2—3 Tln. Phenylhydrazin bis zum Eintritt lebhafter Reaktion, so entsteht Bis-[3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)] $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ OC\text{——}CH\text{————}CH\text{—}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4138) (KNORR, *B.* **17**, 2044; *A.* **238**, 168). Substituierte 3-Methyl-pyrazolone wurden ferner z. B. hergestellt aus Acetessigester durch Kondensation mit p-Brom-phenylhydrazin (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2607), mit p-Nitro-phenylhydrazin (ALTSCHUL, *B.* **25**, 1853), mit o- und p-Tolyl-hydrazin (KNORR, *B.* **17**, 549), mit α- und β-Naphthyl-hydrazin (KNORR, *B.* **17**, 550), mit p-Äthoxy-phenylhydrazin (STOLZ, *B.* **25**, 1664), mit p-Hydrazino-phenoxyessigsäure (HOWARD, *B.* **30**, 2104), mit Phenylhydrazin-p-sulfonsäure (MÖLLENHOFF, *B.* **25**, 1948; Höchster Farbwerke, D. R. P. 176954; *C.* **1906** II, 1751), mit p-Acetylamino-phenylhydrazin (Höchster Farbwerke, D. R. P. 92990; *Frdl.* **4**, 1193), mit 5-Hydrazino-chinolin (DUFTON, *Soc.* **61**, 788), mit Benzhydrylhydrazin $(C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot NH_2$ (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 172), mit α-Hydrazino-propionsäure (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 674). — Acetessigester liefert beim Erhitzen mit symm. Methylphenylhydrazin im Druckrohr auf 130—160° Antipyrin (Syst. No. 3561) (KNORR, *A.* **238**, 203; D. R. P. 40377; *Frdl.* **1**, 210). Analog entsteht mit Hydrazobenzol 3-Methyl-1.2-diphenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (v. PERGER, *M.* **7**, 194; *B.* **19**, 2141; MÜLLER, *B.* **19**, 1771; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 39563; *Frdl.* **1**, 215). Aus Acetessigester und asymm. Diphenylhydrazin entsteht das Diphenylhydrazon $CH_3\cdot C[:N\cdot N(C_6H_5)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2048) (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3008). — Acetessigester liefert mit Benzal-phenylhydrazin und Zinkchlorid bei 130—135° 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3647) (MINUNNI, *R. A. L.* [5] **14** II, 417; MI., LAZZARINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 19); analog verläuft die Reaktion mit [m-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (MI., *R. A. L.* [5] **14** II, 419; MI., LA., *R. A. L.* [5] **15** I, 21). Mit Salicylaldehyd-phenylhydrazon entsteht das Lacton der 5-Methyl-1-phenyl-3-[o-oxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) $\begin{matrix} C_6H_4\text{—}O\text{—}CO \\ \text{—}C\text{—}C\text{=}C\cdot CH_3 \\ N\text{———}N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4550) (MI., *R. A. L.* [5] **14** II, 418; MI., LA., *R. A. L.* [5] **15** I, 137).

Beispiele für Einwirkung von Säurehydraziden. Acetessigester liefert mit Formylhydrazin das Hydrazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CHO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 280) (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 182). Bei der Einw. von Acetessigester auf symm. Acetylphenylhydrazin in Gegenwart von Phosphortrichlorid entsteht 5-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3561) (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 164; MICHAELIS, *A.* **338**, 274; K. MAYER, *B.* **36**, 717);

arbeitet man bei Gegenwart von Toluol, so entsteht daneben unter anderem auch 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (STOLZ). Erwärmt man Acetessigester mit Benzhydrazid auf dem Wasserbade, so entsteht das Benzoylhydrazon des Acetessigesters $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 935) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 273; BÜLOW, SCHAUB, *B.* **41**, 1946). Erhitzt man Acetessigester mit Benzhydrazid erst längere Zeit auf dem Wasserbade und steigert dann die Temperatur auf 130—140°, so erhält man Dimethyl-pyrazolopyron $\begin{matrix} N \cdot NH \cdot C — O —— CO \\ CH_3 \cdot C —— C \cdot C(CH_3):CH \end{matrix}$ und Dibenzoylhydrazin (BÜLOW, SCHAUB, *B.* **41**, 1947; vgl. auch STRUVE, *J. pr.* [2] **51**, 310). — Acetessigester liefert ein Semioxamazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (KERP, UNGER, *B.* **30**, 592), ein Semicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 29), ein Thiosemicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2605). Mit Oxalsäuredihydrazid entsteht die Verbindung $[CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO—]_2$ (BÜLOW, LOBECK, *B.* **40**, 712). Analog liefert Malonsäuredihydrazid bei 30° die Verbindung $[CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$ (S. 658) (BÜLOW, *B.* **41**, 643); bei 100° entsteht dagegen die Verbindung der Formel II (S. 650) neben polymerem Cyclomalonylhydrazin und anderen Produkten (BÜLOW, BOGENHARDT, *B.* **42**, 4798). Acetessigester kondensiert sich mit 2-Phenyl-semicarbazid $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$ in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure zu dem Hydrazon $CH_3 \cdot C[:N \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2048) (ROLLA, *G.* **38** I, 341). Analog reagiert 2-Phenyl-thiosemicarbazid (ROLLA, *G.* **38** I, 347). Mit Phenylaminoguanidin-nitrat entsteht in wäßr., mit etwas Salpetersäure angesäuerter Lösung das Nitrat des Hydrazons $CH_3 \cdot C[:N \cdot N(C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2048) (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 523). Kocht man Acetessigester und Benzalaminoguanidin in alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Salpetersäure, so entsteht die Verbindung $\begin{matrix} N—N:C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH \quad HN \cdot CO \cdot CH \end{matrix}$ (Syst. No. 3588) (THIELE, BIHAN, *A.* **302** 307). Acetessigester gibt mit Glykolsäurehydrazid das Hydrazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 369).

Beispiele für Einwirkung von Diazoverbindungen. Acetessigester liefert mit Diazomethan in Äther die hochsiedende Form des β-Methoxy-crotonsäure-äthylesters (S. 373) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 1627). — Acetessigester gibt mit der gleichmolekularen Menge Benzoldiazoniumchlorid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (v. RICHTER, MÜNZER, *B.* **17**, 1927) oder Natriumacetat (KJELLIN, *B.* **30**, 1966) Benzolazo-acetessigester (Syst. No. 2049). Dieser entsteht auch aus Acetessigester und Isodiazobenzolnatrium in schwach alkalischer wäßr. Lösung (BÜLOW, *B.* **32**, 198). Läßt man eine Lösung von Acetessigester in verdünnter Kalilauge 24 Stunden stehen, säuert an und fügt 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid-Lösung sowie Natriumacetat hinzu, so erhält man Brenztraubensäurealdehydphenylhydrazon $CH_3 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1966) (JAPP, KLINGEMANN, *A.* **247**, 217). Läßt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester in 1 Mol.-Gew. verdünnter Kalilauge 24 Stunden stehen, versetzt bei 0° mit einer aus 2 Mol.-Gew. Anilin hergestellten Benzoldiazoniumchlorid-Lösung und gießt in überschüssige, mit Eis versetzte Sodalösung, so entsteht Methyl-formazyl-keton $CH_3 \cdot CO \cdot C(N:N \cdot C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) (BAMBERGER, *B.* **24**, 3262; BA., LORENZEN, *B.* **25**, 3539, 3545). Nimmt man diese Reaktion bei Gegenwart von freiem Alkali statt Soda vor, so entsteht außer Methylformazylketon als Nebenprodukt Benzolazoformazan $(C_6H_5 \cdot N:N)_2C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) (BA., *B.* **24**, 3264; BA., LO., *B.* **25**, 3544). Läßt man auf eine aus 2 Mol.-Gew. Anilin hergestellte Benzoldiazoniumlösung unter guter Kühlung eine frisch bereitete Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester in verdünnter Kalilauge einwirken, so erhält man Formazylcarbonsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *J. pr.* [2] **65**, 125). Läßt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. acetessigsaurem Kalium in eine stark alkalische Lösung von 3—3,5 Mol.-Gew Diazobenzol fließen, so entsteht Benzolazoformazan (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3210; *J. pr.* [2] **65**, 138). Acetessigester gibt mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat p-Nitro-benzolazo-acetessigester (Syst. No. 2068) (KJELLIN, *B.* **30**, 1968). Dieser entsteht auch aus Acetessigester mit p-Nitroisodiazobenzol-Natrium in Sodalösung (BÜLOW, *B.* **31**, 3123). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumchlorid auf 2 Mol.-Gew. Acetessigester in eiskalter alkalischer Lösung bildet sich Diphenyl-bis-[azo-acetessigester] $[CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:NH \cdot C_6H_4—]_2$ (Syst. No. 2076) (WEDEKIND, *A.* **295**, 333). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester in eiskalter alkalischer Lösung entsteht die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot NH \cdot N \\ C_6H_4 \cdot N : N \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4173) (WEDEKIND, *A.* **295**, 332). Läßt man 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure, hergestellt durch 24stündiges Stehenlassen von Acetessigester mit verdünnter Kalilauge, ein-

wirken, so erhält man die Verbindung $\begin{array}{l}C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ C_6H_4\cdot N:N\end{array}\!\!>\!C\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 4123) (WED., *A.* **300**, 249). Darstellung von Azofarbstoffen durch Kuppelung von Acetessigester mit den Diazoniumverbindungen aus Benzidinsulfonsäuren und anderen Benzidinderivaten: Höchster Farbw., D. R. P. 99381; *C.* **1898 II**, 1231; aus Diaminostilbendisulfonsäure und aus Aminoazobenzolsulfonsäuren: H. F., D. R. P. 101917; *C.* **1899 I**, 1172; aus Aminosalicylsäure $(H_2N)^3C_6H_3(OH)^2(CO_2H)^1$: H. F., D. R. P. 158148; *C.* **1905 I**, 706; aus o-Aminophenolsulfonsäuren und deren Substitutionsprodukten: H. F., D. R. P. 160040; *C.* **1905 I**, 1288. Reaktion des Acetessigesters mit Anhydrodiazoacetylaceton s. u. — Bei Einw. von diazotiertem 8-Amino-kaffein auf eine durch 24stündiges Stehenlassen von Acetessigester mit verdünnter Kalilauge erhaltene Lösung von Acetessigsäure erhält man Bis-[kaffein-azo]-acetessigsäure (Syst. No. 4184) (GOMBERG, *Am.* **23**, 64).

Beim Erwärmen von Natracetessigester und Diazobenzolimid in absolutem Alkohol bildet sich das Natriumsalz der 5-Methyl-1-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{array}{l}N{=\!=\!=}N\\ C(CH_3){=}C\cdot CO_2H\end{array}$ (Syst. No. 3899) (DIMROTH, *B.* **35**, 1031).

Methylmagnesiumjodid entwickelt mit Acetessigester Methan und liefert das Magnesiumsalz des Acetessigesters (GRIGNARD, *C. r.* **134**, 849; *A. ch.* [7] **27**, 564; vgl. ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2243).

Beispiele für Reaktionen mit heterocyclischen Verbindungen. Durch Einw. von Epichlorhydrin auf Acetessigester entsteht δ-Chlor-α-acetyl-γ-valerolacton $\begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot O\\ \quad CH_2{-\!-}CH\cdot CH_2Cl\end{array}$ (Syst. No. 2475) (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1972). Einw. von Phthalsäureanhydrid s. S. 643. — Durch Kochen von Acetessigester mit α-Methylindol erhält man die Verbindung $\begin{array}{r}CH_3\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\end{array}\!\!>\!C\left[-C\!<\!\begin{array}{l}C_6H_4\\ C(CH_3)\end{array}\!\!>\!NH\right]_2$ (Syst. No. 3652) (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 261). Acetessigester gibt beim Kochen mit Tetrahydrochinolin ein Kondensationsprodukt, das durch kalte konz. Schwefelsäure in die Verbindung der Formel I (s u) (Syst. No. 3185) übergeführt wird (REISSERT, *B.* **24**, 846). Kondensiert sich

I. (Formel: $CH_2{-}CH_2$, $N{-\!-}CH_2$, $CH_3\cdot C$, $>CO$, CH) II. $\begin{array}{l}HN\cdot N:C\cdot CH_3 \qquad CO_2\cdot C_2H_5\\ OC{-\!-}CH\cdot C(CH_3):CH\end{array}$ III. $\begin{array}{l}HN\cdot N{=\!=}C\cdot CH_3\\ O\!<\!\begin{array}{l}C{=\!=\!=}C\\ CO\cdot CH:C\cdot CH_3\end{array}\end{array}$

mit 3-Methyl-pyrazolon-(5) in verdünnter alkalischer Lösung zu der Verbindung II (Syst. No. 3696); als Nebenprodukt entsteht etwas des Lactons III (Syst. No. 4547) (WOLFF, *B.* **38**, 3038; WOLFF, SCHREINER, *B.* **41**, 557). Letzteres bildet sich auch durch Erhitzen molekularer Mengen Acetessigester und 3-Methyl-pyrazolon-(5) auf 160—180° (WOLFF, *B.* **38**, 3039). Acetessigester kondensiert sich mit N-Amino-1.2.4-triazol $H_2N\cdot N\!<\!\begin{array}{l}CH{=}N\\ CH{=}N\end{array}$ in siedendem Eisessig zu der Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N{-}N{-}CH\\ H_2C{-}CO{-}C{=}N\end{array}\!\!>\!N$ (Syst. No. 4117) (BÜLOW, *B.* **42**, 2597, 3555). Die Kondensation mit C-Amino-1.2.4-triazol in siedendem Eisessig führt zu der Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N{-}C{=}N{-}CH\\ H_2C{-}CO{-}N{-\!-}N\end{array}$ (Syst. No. 4117) (BÜLOW, HAAS, *B.* **42**, 4642). Acetessigester reagiert mit C-Amino-tetrazol in siedendem Eisessig unter Bildung der Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N{-}C{=}N{-}N\\ H_2C{-}CO{-}N{-\!-}N\end{array}$ (Syst. No. 4187) (BÜLOW, *B.* **42**, 4435). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Acetessigester, Anhydrodiazoacetylaceton $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\cdot O\cdot N\\ CH_3\cdot CO\cdot C{-\!-}N\end{array}$ und Natriumhydroxyd in wäßr. Lösung auf 50—60° entsteht 4-Methyl-5-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{-\!-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 3696) (WOLFF, *A.* **325**, 181). *Einw. von diazotiertem Aminokaffein s. o.*

Hydrolyse des Acetessigesters durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Acetessigester färbt sich mit Eisenchlorid violettrot (GEUTHER, *Z.* **1866**, 6). Einfluß der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaktion: I. TRAUBE, *B.* **29**, 1715 (vgl. dazu KNORR, *A.* **293**, 91 Anm.); W. WISLICENUS, *B.* **32**, 2839; STOBBE, *A.* **352**, 132 (vgl. dazu MICHAEL, HIBBERT, *B.* **41**, 1081 Anm.). Zum Verhalten des Acetessigesters gegen Ferrisalze vgl. auch HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 20.

Verwendung des Acetessigesters.

Acetessigester dient zur Darstellung von Antipyrin, Salipyrin, Migränin und Pyrazolonfarbstoffen.

Metallverbindungen und additionelle Verbindungen des Acetessigesters.

Natrium-Acetessigester (Natracetessigester) $NaC_6H_9O_3 = CH_3 \cdot C(ONa):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl.: MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 473; **60**, 312; BRÜHL, SCHRÖDER, *B.* **38**, 220. *B.* Aus Essigester bei Einw. von Natrium oder Natriumäthylat; Literatur darüber s. bei Bildung des Acetessigesters S. 633. Aus Acetessigester bei Einw. von Natrium, Natriumäthylat (J. WISLICENUS, *A.* **186**, 183, 193) oder Natriumhydroxyd (ELION, *R.* **3**, 240; DE FORCRAND, *A. ch.* [7] **5**, 408). *Darst.* Man erwärmt reinen mit dem gleichen Volum Benzol verdünnten Acetessigester mit Natrium auf dem Wasserbade, solange sich noch Wasserstoff entwickelt, entfernt unverändertes Natrium, setzt in der Wärme das mehrfache Volum Benzol hinzu, saugt den beim Abkühlen ausgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit reinem Äther und trocknet ihn im Vakuum (WISLICENUS, *A.* **186**, 186). Oder man behandelt Acetessigester, verdünnt mit dem 5fachen Volumen wasserfreiem Äther, mit Natrium (GEVEKOHT, *B.* **15**, 2084; vgl. DE FORCRAND, *A. ch.* [7] **5**, 409). Verfilzte Krystalle (WI., *A.* **186**, 187). Löslich in Äther (ELION, *R.* **3**, 240). Lösungs- und Bildungswärme: DE FORCRAND, *A. ch.* [7] **5**, 411. Natracetessigester liefert beim Erhitzen Essigester, etwas Aceton, Natriumacetat, dehydracetsaures Natrium und Soda (WI., *A.* **186**, 200). Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 100—200° werden Acetessigester, Alkohol, wenig Essigester, dehydracetsaures Natrium und Soda gebildet (GEUTHER, *J.* **1863**, 325; *Z.* **1866**, **6**, 8). Natracetessigester ist (nach den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung) in alkoholischer Lösung beständig (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **32**, 1876). — $NaC_6H_9O_3 + H_2O$. *Darst.* Man löst 10 Tle. Natrium in 100 Tln. absolutem Alkohol, gießt das gleiche Volumen wasserfreien Äthers hinzu und hierauf allmählich ein Gemisch von 56,5 Tln. Acetessigester und der gleichen Menge trocknen Äthers; man schüttelt nun heftig mit 8—10 Tln. Wasser, saugt die gefällte Natriumverbindung ab und trocknet sie über Schwefelsäure (DE FORCRAND, *A. ch.* [7] **5**, 409; vgl. HARROW, *A.* **201**, 143). Auch beim Versetzen der ätherischen Lösung des wasserfreien Salzes mit Wasser fällt das Hydrat aus (ELION). Es geht beim Schütteln mit trocknem Äther und festem NaOH wieder in den wasserfreien Natracetessigester über (ELION). — Kupfer-Acetessigester $Cu(C_6H_9O_3)_2$. *Darst.* Man schüttelt eine ätherische Acetessigesterlösung (1:2) mit der berechneten Menge wäßr. Kupferacetatlösung (1:15) durch, filtriert die in der ätherischen Lösung abgeschiedene Menge ab und gewinnt den Rest, indem man das ätherische Filtrat nochmals mit der Kupferacetatlösung durchschüttelt und gleichzeitig mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion abstumpft (WISLICENUS, *B.* **31**, 3153; vgl. DUISBERG, *B.* **16**, 297). Man versetzt eine stark verdünnte wäßr. Lösung von Kupfersulfat mit einer Mischung gleicher Volume Acetessigester und Alkohol und fügt unter Umschütteln die titrierte Menge Ammoniak hinzu (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 21). Grüne Nädelchen (aus Benzol) F: 192—193° (WIS., *B.* **31**, 3154; v. PECHMANN, *A.* **278**, 226). Sublimiert z. T. unzersetzt (CONRAD, *A.* **178**, 271). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Alkohol. Löslich in ca. 10 Tln. kochendem Benzol (CO., GU., *B.* **19**, 21). — $Cu(C_6H_9O_3)_2 + 2NH_3$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die Benzollösung von Kupfer-Acetessigester (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 247). — Basisches Methylat des Kupfer-Acetessigesters $CuC_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C(O \cdot Cu \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kupfer-Acetessigester beim Kochen mit absolutem Methylalkohol (WIS., *B.* **31**, 3154). Durch Zufügen von Natriummethylat zu einer kalten methylalkoholischen Lösung des Kupfer-Acetessigesters (WIS., STOEBER, *B.* **35**, 542). Blaue Nädelchen (aus viel absolutem Methylalkohol). Verflüssigt sich unter Zersetzung bei 156—175° und regeneriert beim Erwärmen mit Acetessigester oder Kochen mit Benzol Kupfer-Acetessigester (WIS., *B.* **31**, 3156).

$4C_6H_{10}O_3 + MgI_2$. *B.* Durch Vermischen von Acetessigester mit der Verbindung $MgI_2 + 2(C_2H_5)_2O$ (B. MENSCHUTKIN, *C.* **1906** I, 649, 1328). Zerfließliche Krystalle. — $Mg(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Beim Fällen von Acetessigester mit reiner Lösung von Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak (CONRAD, *A.* **188**, 272). Aus Acetessigester und Alkylmagnesiumsalzen (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **27**, 564). Blättchen (aus Benzol + Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (CO., *A.* **188**, 272). Nur die frisch bereiteten Präparate sind in Benzol von 40—50° leicht löslich (WISLICENUS, STOEBER, *B.* **35**, 545). — Basisches Methylat des Magnesium-Acetessigesters $MgC_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C(O \cdot Mg \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Magnesium-Acetessigester mit der 30fachen Menge absoluten Methylalkohols (WIS., ST., *B.* **35**, 545). Prismen. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne bei 275° geschmolzen zu sein; wird durch Kochen mit Benzol nur langsam in Magnesium-Acetessigester zurückverwandelt. — $Ca(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Calcium in ein Gemisch von Acetessigester und Naphthalin, das anfangs auf 150°, dann auf 100—120° erhitzt wird (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 66). Weißes Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 215—220° (Zers.); beginnt beim langsamen Erhitzen sich bei 180° zu zersetzen, ohne bei höherer Temperatur zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol,

Chloroform, heißem Benzol, Naphthalin, schwer in Wasser, Äther, Ligroin. — Zn $C_{12}H_{19}O_6I$ = $CH_3 \cdot C(O \cdot ZnI):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Auf frisch durchgeglühtes Zink wird ein Gemisch von Acetessigester und Methyljodid oder Äthyljodid gegossen (REFORMATSKI, LUKASCHEWITSCH, Ж. 33, 436; *C.* 1901 II, 1203). Krystalle. F: 57—59°. Löslich in Äther, Benzol, Essigester. Wird durch Wasser unter Ausscheidung von Acetessigester zersetzt. — $Hg_2C_{18}H_{28}O_9 = Hg_2(C_6H_9O_3)_2(C_6H_8O_3)$. *B.* Aus Acetessigester und Quecksilberoxyd beim Erwärmen (MICHAEL, *B.* 38, 2090). Weiße Krystalle. Unlöslich. Widerstandsfähig gegen Wasser und verd. Säuren. — $HgC_6H_8O_3$. *B.* Aus Natracetessigester und Sublimat (LIPPMANN, *Z.* 1869, 29; vgl. HELLON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). Durch Zufügen von Acetessigester zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Mercurinitratlösung unterhalb 5° (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 2215). Weißes leichtes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen (Ho.). Unlöslich in Wasser (L.; Ho.). — $2C_6H_{10}O_3 + 2HgSO_4 + 3HgO + 4H_2O$. *B.* Durch schwaches Erwärmen von Acetessigester mit Mercurisulfatlösung (BIILMANN, *B.* 35, 2585). In Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Wird von Säuren leicht, von Alkalien nur teilweise gelöst.

Aluminium-Acetessigester. Molekularformel: $Al(C_6H_9O_3)_3$ (KOHLER, *Am.* 24, 387). *B.* Aus Acetessigester mit Kaliumaluminatlösung (CONRAD, *A.* 188, 273). Aus Acetessigester, amalgamiertem Aluminium und Quecksilber (TISCHTSCHENKO, Ж. 31, 737; *C.* 1900 I, 11). Krystalle (aus Benzol) (T.). F: 80° (T.), 76° (Co.). Kp_8: 194—194,5° (T.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff (Co.).

$ClSi(C_6H_9O_3)_3 + HCl$. *B.* Aus Acetessigester und Siliciumtetrachlorid in siedendem Äther (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1834). Prismen. F: 96—98°. Löslich in trocknem Chloroform. — $2Ti(C_6H_9O_3)_3 + TiCl_6$. *B.* Aus Acetessigester und Titantetrachlorid in Äther (DILTHEY, *B.* 37, 591; vgl. ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1835). Gelbrote Krystalle. — $C_6H_{10}O_3 + SnCl_4$. *B.* Aus Acetessigester und Zinntetrachlorid in eisgekühltem Äther (Ro., LOE., SI., *B.* 36, 1836). Täfelchen. — $2C_6H_{10}O_3 + 3H_2SnCl_6$. *B.* Aus Acetessigester und Zinntetrachlorid in siedendem Chloroform (Ro., LOE., SI., *B.* 36, 1837). Täfelchen.

$C_6H_{10}O_3 + HSbCl_6$. *B.* Aus Acetessigester und Antimonpentachlorid in eisgekühltem Äther (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, SINGER, *B.* 36, 1838). Mikrokrystallinischer, sehr zersetzlicher Niederschlag. — $C_6H_{10}O_3 + SbCl_5 + 2HSbCl_6$. *B.* Aus Acetessigester und Antimonpentachlorid in Chloroform (Ro., LOE., SI., *B.* 36, 1838). Gelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle; verliert an der Luft rasch HCl.

$Co(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $Co_2C_{20}H_{32}O_{11}$ (?) (s. u.) oder dem basischen Methylat (s. u.) durch Erwärmen mit Acetessigester oder längeres Kochen mit Benzol (WISLICENUS, STOEBER, *B.* 35, 548). Rosenrotes, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver. Schmilzt bei ca. 207°. — $Co_2C_{20}H_{32}O_{11}$ (?). *B.* Durch Schütteln einer NH_3 und NH_4Cl enthaltenden Kobaltsulfatlösung mit Acetessigester (WI., ST., *B.* 35, 548). Durch Schütteln einer ätherischen Acetessigesterlösung mit wäßr. Kobaltacetatlösung und Abstumpfen der frei werdenden Essigsäure mit NaOH (WI., ST.). Rubinrote Prismen (aus warmem Benzol oder Chloroform), die an der Luft rasch zu einem rosenroten Pulver zerfallen. Zersetzt sich oberhalb 200°. — Basisches Methylat des Kobalt-Acetessigesters $CoC_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C(O \cdot Co \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des basischen oder neutralen Kobalt-Acetessigesters mit der 15fachen Menge absoluten Methylalkohols (WI., ST., *B.* 35, 548). Purpurrote Prismen mit 1 Mol. Methylalkohol (aus sehr viel Methylalkohol), die bei etwa 135° teilweise flüssig werden, dann wieder erstarren und sich gegen 240° zersetzen. — $Ni(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $Ni_2C_{20}H_{32}O_{11}$ (?) (s. u.) oder des basischen Methylates (s. u.) mit Acetessigester auf 100—150° (WI., ST., *B.* 35, 547). Durch längeres Kochen der genannten beiden Verbindungen mit Benzol (WI., ST.). Rhomboederähnliche Kryställchen. F: 228—230°. Unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — $Ni_2C_{20}H_{32}O_{11}$ (?). *B.* Durch Schütteln einer NH_3 und NH_4Cl enthaltenden Nickelsulfatlösung mit Acetessigester (WI., ST., *B.* 35, 546). Durch Schütteln einer ätherischen Acetessigesterlösung mit wäßr. Nickelacetatlösung und Abstumpfen der frei werdenden Essigsäure mit NaOH (WI., ST.). Smaragdgrüne Prismen (aus warmem Benzol), die an der Luft zu einem blaßgrünen Pulver zerfallen; mikroskopische, rautenförmige Täfelchen (aus Äther); Täfelchen oder kugelförmige Aggregate weißgrüner Nädelchen mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol), die bei 80° alkoholfrei werden. Zersetzt sich oberhalb 200°. Geht durch Kochen mit absolutem Methylalkohol in das basische Methylat über. — Basisches Methylat des Nickel-Acetessigesters $NiC_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C(O \cdot Ni \cdot O \cdot CH_3)$: $CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der beiden Verbindungen $Ni_2C_{20}H_{32}O_{11}$ und $NiC_{12}H_{18}O_6$ (s. o.) mit absolutem Methylalkohol (WI., ST., *B.* 35, 547). Grüne oktaederähnliche Kryställchen mit 1 Mol. CH_4O (aus viel Methylalkohol); wird bei etwa 70° methylalkoholfrei und bildet dann ein hellgrünes Pulver ohne Schmelzpunkt.

Umwandlungsprodukte des Acetessigesters, deren Konstitution ungewiß ist.

Verbindung $C_{18}H_{22}O_9$ aus Acetessigester und Mineralsäure s. bei Isodehydracetsäure Syst. No. 2619.

Verbindung $C_{20}H_{26}O_7N_4$. *B.* Man versetzt eine neutrale oder saure Lösung von Hydroxylamin mit Acetessigester, verseift das ölige Produkt mit Kalilauge und säuert die Lösung an (HANTZSCH, *B.* **24**, 500). — Stäbchenförmige Krystalle. Zersetzt sich gegen 140°. Außerordentlich schwer löslich in Alkohol, Äther usw., leicht in Natronlauge, Soda und konz. Salpetersäure. Beim Stehen der alkalischen Lösung entsteht Methyl-isoxazolon $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CO \\ \quad\; N \text{———} O\end{array}$.

Verbindung $C_{11}H_{16}O_4$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von 2-Jod-pentan auf Natracetessigester in Benzol neben dem Äthylester des 4-Methyl-3-methylsäure-heptanons-(2) und etwas Propyläthylen (CLARKE, *Am.* **39**, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol, unlöslich in Wasser. — Natronlauge löst mit gelber, bald rot werdender Farbe. Nur aus der noch gelben Lösung wird die Verbindung unverändert durch Salzsäure ausgefällt.

Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$. *B.* Wurde neben anderen Produkten beim Erwärmen von Natracetessigester mit Jodcyclohexan in alkoholischer Lösung erhalten (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2234). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 61°. — Liefert mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_4Br_2$.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_4Br_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ (s. o.) in Chloroform (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2236). — Spießige Krystalle F: 118—119°.

Resacetsäure $C_{18}H_{22}O_5$. *B.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei dreistündigem Kochen von Acetessigester mit Natriumäthylat; man destilliert die flüchtigen Produkte ab, zerlegt den Rückstand durch verdünnte Schwefelsäure und reinigt die gefällte Säure durch Waschen mit Wasser und Lösen in Äther (ISBERT, *A.* **234**, 168). — Braunes Harz. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge. Wird bei 100° dickflüssig. — $NH_4C_{18}H_{21}O_5$. Verliert bei 100° alles NH_3. — $NaC_{18}H_{21}O_5$. Dunkelbraune amorphe Masse. — $KC_{18}H_{21}O_5$. Gleicht dem Natriumsalz. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 11 Tle. Salz.

Verbindung $C_{10}H_{20}O_4Br_2Mg = (C_2H_5)_2O(Br)\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot MgBr)(O\cdot C_2H_5)$ (?). *B.* Aus einer Auflösung von 2 At.-Gew. Brom und 1 At.-Gew. Magnesium in Äther und Acetessigester (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3266). — Blättrige Masse. F: 146—148°.

Verbindung $C_7H_{14}O_4$. *B.* Neben 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3246) (HANTZSCH, *B.* **23**, 1474; KORSCHUN, *B.* **37**, 2196) und 2.4-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2574) durch Kondensation von Acetessigester mit Chloraceton und Ammoniak (FEIST, *B.* **35**, 1546). — Blättchen oder Nadeln. F: 82°. Sublimierbar. Flüchtig mit Wasser, Alkohol und Ätherdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung langsam himbeerrot. — Gibt mit p-Nitro-phenylhydrazin ein Bis-nitrophenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_6N_6$ oder $C_{19}H_{22}O_6N_6$ (hellgelbe Nädelchen aus Wasser; F: 212—214°).

Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{14}H_{14}O_5$ (s. u.) bei mehrstündigem Kochen von Diacetylaceton mit Acetessigester, festem Natriumäthylat und Benzol; man versetzt mit Wasser und extrahiert mit Äther, der nur die Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$ aufnimmt; aus der alkalischen Flüssigkeit wird durch Ansäuern mit Salzsäure die Verbindung $C_{14}H_{14}O_5$ abgeschieden (FEIST, BELART, *B.* **28**, 1827). — Gelbe Nädelchen (aus Äther). F: 170°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_5$. *B.* Siehe die vorstehende Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$. — Gelbe Nädelchen (aus absolutem Alkohol). F: 197°. Fast unlöslich in Äther. Löslich in Natronlauge und Soda mit tiefgelber Farbe. Die neutrale Lösung in Natronlauge ist violettrot gefärbt (F., B., *B.* **28**, 1827).

Verbindung $C_{11}H_{14}O_5$. *B.* Durch Kondensation von Maleinsäure und Acetessigester bei Gegenwart von Acetanhydrid (TREPHILJEW, *B.* **40**, 4389; Ж. **39**, 1618; *C.* **1908** I, 1532). — Krystallinisch. F: 137°.

Thiorufinsäure $C_{15}H_{16}O_8S_6$. *B.* Das Natriumsalz des Triäthylesters entsteht bei allmählichem Eintragen von Schwefelkohlenstoff in die Lösung von 400 g Natrium in 4 kg Essigester; man kühlt das Produkt stark ab, löst das abfiltrierte Natriumsalz in warmem Wasser, versetzt mit Natronlauge bis zur Lösung des anfangs ausgeschiedenen Niederschlages, säuert an und schüttelt mit Äther aus (EMMERLING, *B.* **28**, 2883; vgl. NORTON, OPPENHEIM, *B.* **10**, 701). — Flocken oder feine Nadeln (aus absolutem Alkohol + Ligroin) (E.). Schmilzt gegen 173° unter Zersetzung (E.). Äußerst leicht löslich in Wasser (E.). Wird durch Spuren von Alkalien oder alkalischen Erden lebhaft rot gefärbt (E.). — $Ba_5(C_{15}H_{11}O_8S_6)_2$ (über H_2SO_4) (E.).

Triäthylester $C_{21}H_{28}O_8S_6 = C_{15}H_{13}O_8S_6(C_2H_5)_3$. *B.* Siehe Thiorufinsäure. — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 105° (EMMERLING, *B.* **28**, 2883). Fast unlöslich in Wasser, äußersleicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (E.), sowie Essigsäure (NORTON, OPPENHEIM, *B.* **10**, 702). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien (E.), sowie beim Kochen der alkoholischen und essigsauren Lösung (N., O.). — $Na_2C_{21}H_{26}O_8S_6$. Ziegelfarbene Nadeln. Schwer

löslich in kaltem Wasser (E.). — $CaC_{21}H_{26}O_8S_6$. Kirschrote Nadeln (E.). — $BaC_{21}H_{26}O_8S_6 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln (E.).

Diäthylacetal des Acetessigsäureäthylesters, β.β-Diäthoxy-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Acetessigester mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012).

Verbindung $C_{13}H_{22}O_7N_2Na_2 = CO[NH \cdot C(CH_3)(ONa) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Natriumacetessigester und Harnstoff (ERNERT, *A.* **258**, 360). — Nädelchen. F: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird von Wasser leicht zersetzt. Beim Einleiten von CO_2 in die alkoholische Lösung erfolgt Spaltung in Acetessigester, Harnstoff und $C_2H_5 \cdot O \cdot CO_2Na$.

β-Imino-buttersäure-äthylester bezw. β-Amino-crotonsäure-äthylester $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in Acetessigester (PRECHT, *B.* 11, 1194) oder bei Behandlung desselben mit wäßr. Ammoniak (DUISBERG, *A.* **213**, 171). Durch längeres Erhitzen von β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester mit (2 Mol.-Gew.) absolut-alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 100° (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 13, 71). Aus Tetrolsäureäthylester und konz. wäßr. oder alkoholischem Ammoniak (FEIST, *A.* **345**, 110). — *Darst.* Man sättigt 500 g Acetessigester mit trocknem NH_3, das man durch Erhitzen von 500—600 ccm konz. wäßr. Ammoniak erhält, trennt von dem abgeschiedenen Wasser und destilliert, ohne zu trocknen, im luftverdünnten Raum (MICHAELIS, *A.* **366**, 337). Man leitet NH_3 in ein Gemisch aus Acetessigester und trocknem Äther und saugt die gebildeten Krystalle ab (COLLIE, *A.* **226**, 301); die Absorption des NH_3 wird sehr beschleunigt, wenn man der ätherischen Lösung des Acetessigesters (5 Tle.) 4 Tle. gepulvertes Ammoniumnitrat zusetzt (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 3055).

Der Ester existiert in zwei physikalisch-isomeren Formen, welche identische Schmelzflüsse liefern (KNOEVENAGEL, *B.* **32**, 856). Die metastabile Form krystallisiert aus der Schmelze oder aus der Lösung in Ligroin oder Petroläther beim Abkühlen in monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 20°; sie geht in Berührung mit Spuren der stabilen Form in diese über. Die stabile Form bildet monoklin-prismatische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 259) Krystalle (aus Petroläther) vom Schmelzpunkt 33°. Beide Formen sind im chemischen Verhalten gleich (BEHREND, F. C. MEYER, BUCHHOLZ, *A.* **314**, 202). Durch Spuren von Wasser wird der Schmelzpunkt der hochschmelzenden Form bedeutend herabgedrückt (COLLIE, *A.* **226**, 302). — β-Amino-crotonsäure-äthylester siedet unter gewöhnlichem Druck unter starker Zersetzung bei 210—215°; unter 90—100 mm siedet er fast unzersetzt bei 153—155° (COLLIE); Kp_{15}: 105° (MICHAELIS, *A.* **366**, 337); Kp_{13}: 101° (KNOE., *B.* **32**, 855). D_{15}^{15}: 1,0273; D_{25}^{25}: 1,0207; D_{50}^{50}: 1,0076; D_{100}^{100}: 0,9913 (PERKIN, *Soc.* **61**, 859); D_4^{22}: 1,0200 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 141; *Ph. Ch.* **16**, 216); D_4^{36}: 1,0144 (KNOE., *B.* **32**, 856). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol (COLLIE, *A.* **226**, 302). n_α^{22}: 1,49309; n_D^{22}: 1,49882; n_γ^{21}: 1,52940 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 141; *Ph. Ch.* **16**, 215). Magnet. Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **61**, 859. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **85**, 1039.

β-Amino-crotonsäure-äthylester liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck neben anderen Produkten den 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester

$$\begin{array}{l} CH:C(OH) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot C{=\!=}N{-\!-}C \cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 3333) (COLLIE, *A.* **226**, 310; *Soc.* **59**, 174), 6-Äthoxy-2.4-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3111) (COLLIE, *Soc.* **67**, 220), eine Verbindung $C_6H_8ON_2$ (S. 655) (Co., *Soc.* **67**, 223) sowie anscheinend 2.4-Dimethyl-pyrrol (Syst. No. 3048) (Co., *Soc.* **67**, 220). Beim Erhitzen des Hydrochlorids des β-Amino-crotonsäure-äthylesters auf 120° entsteht 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3333) (COLLIE, *B.* **20**, 445; *Soc.* **71**, 303, 304). Unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Erhitzen von β-Amino-crotonsäure-äthylester, der nur zur Hälfte mit HCl gesättigt ist, auf 120°, wurde neben dem 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester auch 6-Oxy-4-methyl-pyridin-essigsäure-(2)-äthylester

$$\begin{array}{l} CH:C(CH_3) \cdot CH \\ HO \cdot C{=\!=}N{-\!-}C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3333) erhalten (COLLIE, *Soc.* **71**, 303; vgl. Co., *B.* **20**, 446). — β-Amino-crotonsäureester gibt bei Behandlung seiner gut gekühlten wäßr.-alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam β-Oxy-buttersäure (COLLIE, *A.* **226**, 304). Vereinigt sich mit 1, 2 und 3 Mol. Brom zu unbeständigen, öligen Bromderivaten, die von Wasser leicht in Bromammonium und Brom-, Dibrom- bezw. Tribrom-acetessigester gespalten werden (H. EULER, A. EULER, *C.* **1904** I, 1067). Bei der Einw. von Acetbromamid in Äther entsteht β-[Bromamino]-crotonsäureester $CH_3 \cdot C(NHBr):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (BEHREND, SCHREIBER, *A.* **318**, 374). Die Einw. von salpetriger Säure führt zu Isonitrosoacetessigester (COLLIE, *A.* **226**, 308; H. EULER, *B.* **36**, 390). Bei der Einw. von

Amylnitrit in absolut-ätherischer Lösung entsteht das Ammoniumsalz des β-Nitrosimino-α-isonitroso-buttersäure-äthylesters $CH_3 \cdot C(:N \cdot NO) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H. EULER, A. EULER, *B.* **37**, 47). β-Amino-crotonsäureester liefert bei der Einw. von Phosphoroxychlorid 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-ester (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3156) neben 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-ester (MI., *A.* **366**, 339). Wird von verdünnter Natronlauge in der Wärme in NH_3, CO_2, Alkohol und Aceton zerlegt (DUISBERG, *A.* **213**, 177). Essigsäure spaltet in NH_3 und Acetessigester (COLLIE, *A.* **226**, 303). Geschwindigkeit der Zersetzung in saurer und neutraler Lösung: H. EULER, *B.* **36**, 389. Aus der wäßr.-alkoholischen Lösung des β-Amino-crotonsäureesters fällt Kupfersulfat sofort das Kupfersalz des Acetessigesters aus (COLLIE, *A.* **226**, 303).

β-Amino-crotonsäureester gibt beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° Äthylacetessigester und eine sauerstoffhaltige Pyridinbase (vielleicht Äthoxylutidin) (Co., *A.* **226**, 317). — Liefert beim Erwärmen mit Paraldehyd und etwas Schwefelsäure Dihydro-2.4.6-trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3276) (Co., *A.* **226**, 314). Beim Erhitzen von β-Amino-crotonsäureester mit der äquimolekularen Menge Methyl-α-chlorpropyl-keton $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$ in Gegenwart von überschüssiger konz. Ammoniakflüssigkeit entsteht 2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (KORSCHUN, *Bl.* [4] **3**, 594). β-Amino-crotonsäureester gibt mit der gleichmolekularen Menge Benzaldehyd in starker Kälte (—15° bis —5°) Benzalacetessigester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 742). 2 Mol.-Gew. β-Amino-crotonsäureester geben mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd bei Zimmertemperatur Dihydro-2.6-dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 742). Aus β-Amino-crotonsäureester und Benzalbenzoylaceton entsteht Dihydro-2-methyl-4.6-diphenyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2188). Kondensation von β-Amino-crotonsäureester mit 1.2-Diketonen und 1.2-Ketonalkoholen: FEIST, *B.* **35**, 1558. — β-Amino-crotonsäureester liefert 2 isomere N-Acetyl-Derivate (BENARY, *B.* **42**, 3913); Acetanhydrid (Co., *A.* **226**, 309; vgl. auch CANZONERI, SPICA, *G.* **14**, 491) sowie überschüssiges Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (BENARY) erzeugt das stabilere Isomere (F: 63°), während Acetylchlorid in Gegenwart von überschüssigem Pyridin die instabile Form (F: 109—110°) ergibt. Ebenso entstehen durch Benzoylchlorid und Pyridin je nach den Bedingungen zwei isomere N-Benzoylderivate (BENARY). Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf β-Amino-crotonsäureester in Gegenwart von Pyridin entsteht β-Amino-α-chloracetyl-crotonsäureester (BENARY, *B.* **42**, 3916). Kondensation des β-Amino-crotonsäureesters mit Malonester: KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **31**, 767, mit Äthylidenmalonester: KNOE., BRUNSWIG, *B.* **35**, 2179, mit Benzalmalonester: KNOE., FRIES, *B.* **31**, 761. Durch Einw. von Phenylisocyanat auf β-Amino-crotonsäureester entstehen β-[Phenylureido]-crotonsäureester $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und Iminoacet-malonsäure-äthylester-anilid $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (BEHREND, F. C. MEYER, *B.* **33**, 622; BEHREND, F. C. MEYER, BUCHHOLZ, *A.* **314**, 209). β-Amino-crotonsäureester bildet mit Methylsenföl beim Erhitzen auf dem Wasserbade Iminoacetyl-thiomalonsäure-äthylester-methylamid $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; bei Gegenwart von etwas Wasser oder beim Erhitzen auf 150° entsteht Dimethylthiouracil $\begin{matrix} CH_3 \cdot N \cdot CS \cdot NH \\ CO \cdot CH:C \cdot CH_3 \end{matrix}$ (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 343). Mit Phenylsenföl entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Iminoacet-thiomalonsäure-äthylester-anilid $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bei erhöhter Temperatur daneben Methylphenylthiouracil (BEH., HE., *A.* **329**, 342; vgl. BEH., F. C. MEYER, BUCHHOLZ, *A.* **314**, 200). Kondensation des β-Amino-crotonsäureesters mit Äthyl-, Allyl-, Benzyl- und p-Tolyl-senföl: BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 21. — β-Amino-crotonsäureester vereinigt sich mit Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung zu β-Amino-α-benzolazo-crotonsäureester $CH_3 \cdot C(NH_2):C(N:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049) (PRAGER, *B.* **34**, 3600).

$C_6H_{11}O_2N + HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von β-Amino-crotonsäureester in Äther oder Benzol; das sich ausscheidende Öl wird im Vakuum über H_2SO_4 krystallinisch (COLLIE, *B.* **20**, 445). Bei Behandlung des trocknen Esters mit HCl (Co., *Soc.* **71**, 303). — Zerfließlich. Wird durch Wasser in NH_4Cl und Acetessigsäureester zerlegt (Co., *B.* **20**, 445).

Verbindung $C_6H_8ON_2$ (vielleicht Oxyaminopicolin $\begin{matrix} CH:C(NH_2) \cdot CH \\ HO \cdot C\!=\!=\!N\!-\!-\!C \cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH:C(OH) \cdot CH \\ H_2N \cdot C\!=\!=\!N\!-\!-\!C \cdot CH_3 \end{matrix}$). *B.* Findet sich unter den Destillationsprodukten des β-Amino-crotonsäure-äthylesters; wird aus dem erhaltenen Destillat durch Aceton ausgefällt (COLLIE, *Soc.* **67**, 222). — Krystalle. F: 194—195° (korr.). — Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht α-Picolin (?). Mit PCl_5 entsteht die Verbindung $C_6H_7N_2Cl$ (S. 656). Liefert, in Wasser verteilt, mit nitrosen Gasen eine in Wasser leicht lösliche Verbindung $(C_6H_{10}O_4N_3)_x$ (?) [F: 173°

(korr.)]. — $C_6H_8ON_2+HCl$. Nadeln. *Sublimierbar.* — $2C_6H_8ON_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Nadeln. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr nicht verändert.

Verbindung $C_6H_7N_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g der Verbindung $C_6H_8ON_2$ (S. 655) mit 1 g PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf dem Wasserbade (COLLIE, *Soc.* **67**, 225). — Kp: 175—178° (korr.). — $2C_6H_7N_2Cl+2HCl+PtCl_4+2H_2O$.

β-[Acetylimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Acetylamino]-crotonsäure-äthylester** $C_8H_{13}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Hochschmelzende Form, metastabile Form, α-Form. *B.* Aus β-Amino-crotonsäure-äthylester und Acetylchlorid in eiskaltem Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, *B.* **42**, 3920). — Prismatische Körnchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 63° über, desgleichen bei der Destillation oder beim Eindunsten der Lösung in Acetylchlorid.

b) Niedrigschmelzende Form, stabile Form, β-Form. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von β-Amino-crotonsäure-äthylester mit Essigsäureanhydrid auf 100° (COLLIE, *A.* **226**, 309). Bei 4-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Acetamid mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester und etwas $AlCl_3$ (CANZONERI, SPICA, *G.* **14**, 491). Aus der hochschmelzenden Form durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, oder durch Destillation oder beim Verdunsten der Lösung in überschüssigem Acetylchlorid (BENARY, *B.* **42**, 3920). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 63°; Kp: 231—232° (Co.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Co.). Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien (Co.). — Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien völlig gespalten (Co.). Bildet mit Brom eine sehr unbeständige Verbindung $C_8H_{13}O_3NBr_2$, die krystallisiert und bei 138—140° schmilzt (Co.).

β-[Carbäthoxyimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Carbäthoxyamino]-crotonsäure-äthylester** $C_9H_{15}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 8—10-stündigem Erhitzen von 10 g Urethan mit 20 g Acetessigester, 10 ccm Äther und einer geringen Menge Ammoniumchlorid auf 140—150° (MEISTER, *A.* **244**, 235). *Durch Erhitzen von Chlorameisensäureester mit β-Amino-crotonsäureester* (M.). Beim Erhitzen von β-Ureido-crotonsäureester (s. u.) mit Alkohol auf 160° (M.). Beim Erhitzen der Verbindung $CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 659) mit Alkohol (M.). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu spießigen Nadeln, die bei 29° schmelzen. Siedet selbst im Vakuum nicht ganz unzersetzt. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Äther. — Brom erzeugt bei Gegenwart von Wasser α.α β-Tribrom-β-[carbäthoxyamino]-buttersäure-äthylester (s. S. 665). Konzentrierte Salzsäure bewirkt sofort Zersetzung in CO_2, NH_3, Aceton und Äthylchlorid. Wäßr. Kalilauge wirkt nicht ein. Alkoholisches Kali scheidet schon in der Kälte K_2CO_3 ab; aus dem mit Salzsäure neutralisierten Filtrat kann man ein Öl $C_{12}H_{23}O_6N$ isolieren, das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und von Barythydrat bei 130° in CO_2, NH_3, Essigsäure und Aceton zerlegt wird. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 170° die Verbindung $CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ (s. S. 659). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief bordeauxrot gefärbt.

β-[Carbaminylimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Carbaminylamino]-crotonsäure-äthylester, β-Ureido-crotonsäure-äthylester** $C_7H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 10 g Harnstoff mit 20 g Acetessigester, 40 ccm Alkohol und vier bis fünf Tropfen starker Salzsäure; man verdunstet das Produkt im Vakuum über H_2SO_4 und wäscht den völlig trocknen Rückstand mit Wasser (BEHREND, *A.* **229**, 5). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 165—166° (B., *A.* **229**, 6). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Äther (B., *A.* **229**, 6). — Wird durch alkoholisches Natron schon in der Kälte verseift (B., *A.* **229**, 6). Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Harnstoff und Acetessigester (B., *A.* **233**, 6). Liefert mit Alkohol bei 160° β-[Carbäthoxyamino]-crotonsäureester (s. o.) (MEISTER, *A.* **244**, 246). Liefert mit alkoholischem Ammoniak die Verbindung $CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 659) (M., *A.* **244**, 247).

β-[Carbäthoxymethyl-imino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Carbäthoxymethyl-amino]-crotonsäure-äthylester** $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Stehenlassen einer Mischung von 3 g Acetessigester mit 2—5 g Aminoessigester (E. FISCHER, *B.* **34**, 437). — Nadelbüschel (aus Petroläther). F: 53°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

β-[Chlorimino]-buttersäure-äthylester bezw **β-[Chloramino]-crotonsäure-äthylester** $C_6H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot C(:NCl)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NHCl):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäure-äthylester und Natriumhypochlorit (BEHREND, SCHREIBER, *B.* **33**, 266; *A.* **318**, 380). Aus β-Amino-crotonsäure-äthylester mit Acetchloramid (BE., SCHR.,

B. **33**, 266; *A.* **318**, 379). — *Darst.* Man bereitet durch Sättigen einer ca. 10%igen Kalilauge mit Chlor eine 6—8%ige Lösung von Kaliumhypochlorit, welche weder sauer sein, noch einen größeren Überschuß von Alkali enthalten darf. Der β-Amino-crotonsäureester wird in der 3—4-fachen Menge Äther mit Eis und der berechneten Menge dieser Hypochloritlösung 1/4 Stunde geschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert (B., LINDNER, *A.* **329**, 367). — Existiert in zwei Modifikationen: Derbe Prismen vom Schmelzpunkt 52—54° und Nädelchen vom Schmelzpunkt 56—58°; nach dem Erstarren schmelzen beide Modifikationen bei 36—44° (B., SCH., *A.* **318**, 380). — Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure entsteht α-Chlor-acetessigester (B., SCH., *A.* **318**, 381).

β-[Bromimino]-buttersäure-äthylester bezw. β-[Bromamino]-crotonsäure-äthylester $C_6H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot C(:NBr) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C(NHBr):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetbromamid auf β-Amino-crotonsäure-äthylester in Äther (BEHREND, SCHREIBER, *B.* **33**, 265; *A.* **318**, 374). Beim Schütteln von 5 g β-Amino-crotonsäure-äthylester mit einer Lösung von 8 g Brom in 40 ccm 10%iger Natronlauge (B., SCH.). — Existiert in zwei Modifikationen: Prismen vom Schmelzpunkt 72—74° und Nadeln vom Schmelzpunkt 60—70°. Durch Schmelzen, Belichtung usw. findet leicht Umwandlung der Modifikationen statt. — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, sonst leicht löslich. — Zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Wird von Alkalien erst bei längerem Kochen zersetzt. Beim Übergießen mit 10%iger kalter Schwefelsäure entsteht α-Brom-acetessigester.

Tetraoxyhexyliden-bis-[β-imino-buttersäure-äthylester] bezw. Tetraoxyhexyliden-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylester] $C_{18}H_{32}O_8N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH[N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ bezw. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH[NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Rhamnose in absolutem Methylalkohol mit NH_3 und 2 Mol.-Gew. Acetessigester; man krystallisiert das Produkt erst aus Alkohol, dann aus heißem Wasser um (RAÝMAN, CHODOUNSKÝ, *B.* **22**, 304; R., POHL, *B.* **22**, 3249). — Nadeln. F: 186° (R., C.). Löslich in heißem Wasser und in Alkohol, wenig in Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (R., C.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und neutrale Silberlösung (R., C.). Aus der Lösung in Eisessig krystallisiert Rhamnose heraus (R., C.). Methyljodid erzeugt Methylamin (R., P.). Mit alkoholischer Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{22}O_7N_2 + 2HCl$ (Prismen) (R., P.).

β-Oximino-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-oxim $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Anilin in einer konzentrierten wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf und schüttelt nach dem Erkalten mit Äther aus (SCHIFF, *B.* **28**, 2731). — Öl. — Mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht das Phenylhydrazon des Methyldihydroisoxazoldions

$CH_3 \cdot C$——$C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$
$N \cdot O \cdot CO$ (Syst. No. 4298).

Acetessigsäure-äthylester-formylhydrazon $C_7H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Formylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Acetessigester (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 182). — Blättchen (aus absolutem Alkohol). F: 91°.

Acetessigsäure-äthylester-palmitoylhydrazon $C_{22}H_{42}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Palmitinsäurehydrazid und Acetessigester in heißem Alkohol (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 426). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 79°, schmilzt bei 122°. In Wasser unlöslich, in Äther leicht löslich.

Acetessigsäure-äthylester-semioxamazon $C_8H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Semioxamazid (KERP, UNGER, *B.* **30**, 592). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—127°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich in Wasser und heißem Alkohol.

Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Oxalsäure-dihydrazids $C_{14}H_{22}O_6N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Oxalsäuredihydrazid in siedendem Wasser unter nachheriger Zugabe von etwas Alkohol (BÜLOW, LOBECK, *B.* **40**, 712). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5° (B., L.). Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Ligroin (B., L.). — Wird beim Erhitzen auf 185° in Alkohol, die Verbindung der Formel III auf S. 650 (Syst. No. 4547) und Hydrazioxalyl $(C_2H_2O_2N_2)_x$ (Bd. II, S. 559) gespalten (B., L.). Reduziert Silber- und Goldsalzlösung, Kupferacetat beim Erwärmen (B., L.). Gibt beim Kochen mit Wasser Acetessigester und Oxalsäuredihydrazid, mit 6%iger Natriumacetatlösung Acetessigester, 3-Methyl-pyrazolon-(5), Oxalsäure und N_2H_4 (B., L.). Gibt mit Quecksilberchloridlösung einen weißen, in der warmen Flüssigkeit löslichen Niederschlag

(B., L.). Reagiert mit Resorcin in konz. Schwefelsäure unter Bildung von β-Methyl-umbelliferon neben Oxalsäuredihydrazid (B., L.). Mit Benzaldehyd entsteht Dibenzyliden-oxalsäure-dihydrazid (B., L.). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht Diacetyl-oxalsäure-dihydrazid (B., L.). Die Reaktion mit Phenylhydrazin führt zu 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) und Oxalsäuredihydrazid (B., L.). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat entsteht in Gegenwart der zur vollständigen Lösung der entstehenden Reaktionsprodukte unzureichenden Menge Alkohol die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; in Gegenwart der zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge Alkohol entsteht die Verbindung $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO-]_2$ (B., *B.* **40**, 3792).

Acetessigsäure-äthylester-cyanacetylhydrazon $C_9H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cyanacethydrazid mit Acetessigester auf dem Wasserbade (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 688). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. — Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbade symm. Bis-[cyanacetyl]-hydrazin (Bd. II, S. 592).

Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{15}H_{24}O_6N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Malonsäuredihydrazid und Acetessigester bei 30° (BÜLOW, *B.* **41**, 643; BÜ., BOZENHARDT, *B.* **42**, 4788). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 96—96,5° (Bü.). Zersetzt sich bei 147—150° (Bü.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig, weniger in Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff, löslich in kaltem Wasser (Bü.). — Liefert beim Erhitzen auf 125° Alkohol, eine Verbindung $(C_3H_4O_2N_2)_x$ (Syst No 3587) und die Verbindung der Formel III auf S. 650 (Syst. No. 4547) (Bü., Bo.). Gibt bei 4-monatigem Stehen seiner wäßrigen Lösung neben Malonsäure und der Verbindung $(C_3H_4O_2N_2)_x$ die Verbindung der Formel II auf S. 650 (Syst. No. 3696); beim Kochen mit Wasser entstehen Acetessigester, 3-Methyl-pyrazolon-(5) und die Verbindung $(C_3H_4O_2N_2)_x$ (Bü., Bo.). Siedende Natriumacetatlösung erzeugt Acetessigester, 3-Methyl-pyrazolon-(5) und Diacetyl-malonsäuredihydrazid (Bü., Bo.). Bei der Einw. von siedender n-Kalilauge entstehen Malonsäure und 3-Methyl-pyrazolon-(5) (Bü., Bo.). Die Reaktion mit Resorcin und konz. Schwefelsäure führt zu β-Methyl-umbelliferon, Malonsäure und Hydrazinsulfat, mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol zu *Malonyldihydrazid und 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)* (Bü., Bo.). Mit Benzaldehyd entstehen Dibenzyliden-malonsäuredihydrazid und Acetessigester (Bü., Bo.). Essigsäureanhydrid erzeugt Acetessigester und Diacetyl-malonsäuredihydrazid (Bü., Bo.).

Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Methylmalonsäuredihydrazids $C_{16}H_{26}O_6N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylmalonsäuredihydrazid und Acetessigester auf dem Wasserbade (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **42**, 4801). — Krystalle (aus Benzol + absolutem Äther). F: 92—93°. Leicht löslich, außer in Ligroin und Äther, löslich in Wasser.

Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Äthylmalonsäuredihydrazids $C_{17}H_{28}O_6N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmalonsäuredihydrazid und Acetessigester auf dem Wasserbade (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **42**, 4802). — Nadeln (aus Benzol + absolutem Äther). F: 104—104,5°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff.

Acetessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit Acetessigester und Fällen mit Natriumacetat (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 29). — Nadeln (aus Äther). F: 129° (Zersetzung). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther. — Beim Erhitzen auf 120°, wie auch beim Kochen mit Wasser entsteht 3-Methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561). Liefert mit Ammoniak 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonamid-(1) (Syst. No. 3561).

Acetessigsäure-äthylester-thiosemicarbazon $C_7H_{13}O_2N_3S = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem Thiosemicarbazid mit Acetessigester (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2605). — Krystalle. F: 97°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Acetessigsäure-äthylester-glykoloylhydrazon $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Glykolsäurehydrazid bis zur Lösung (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 369). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 112°. Leicht löslich.

Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Hydrazins, Azin des Acetessigesters $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester in Wasser durch eine wäßr. Lösung von Hydrazinsulfat und Soda (WOLFF, *B.* **37**, 2830). — Nadeln (aus warmem verdünnten Alkohol). F: 47—48° (W., *B.* **37**, 2830). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, löslich in kaltem Alkohol, schwer in Wasser (W., *B.* **37**, 2830). — Gibt beim Erhitzen auf 170° die Verbindung der Formel III auf S 650 (W., *B.* **38**, 3036). Salpetrige Säure erzeugt das Azin des Isonitrosoacetessigesters (W., *B.* **37**, 2832). Wird durch

Mineralsäuren (HCl) in Acetessigester, 3-Methyl-pyrazolon-(5) und 5-Äthoxy-3-methyl-pyrazol gespalten (W., *B.* **37**, 2829). Geht beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol in den Ester der Formel II auf S 650 über (W., *B.* **38**, 3036). Kalte Natronlauge erzeugt die diesem Ester entsprechende Säure (W., *B.* **38**, 3040). Verdünntes Ammoniak erzeugt ein Gemenge von 3-Methyl-pyrazolon-(5) und dem oben erwähnten Ester $C_{10}H_{14}O_3N_2$ (W., *B.* **38**, 3038). Bei der Einw. von Hydrazin in Alkohol entsteht 3-Methyl-pyrazolon-(5) (W., *B.* **37**, 2830).

β-Keto-buttersäure-isopropylester, Acetessigsäure-isopropylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf Essigsäureisopropylester (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **134**, 46; *Bl.* [3] **27**, 384). — Kp: 185—187°; Kp_{15}: 75—76°. — $Cu(C_7H_{11}O_3)_2$. Grasgrüne Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 174,5°. Löslich in Chloroform.

β-Keto-buttersäure-isobutylester, Acetessigsäure-isobutylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Essigsäureisobutylester und Natrium (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* **9**, 1097). — Kp: 202—206° (E., O.); 198—202° (PETERS, *A.* **257**, 357). D^0: 0,979; D^{23}: 0,932 (E., O.).

β-Keto-buttersäure-isoamylester, Acetessigsäure-isoamylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Essigsäureisoamylester und Natrium (CONRAD, *A.* **186**, 229). — *Darst.* Aus dem Acetessigsäureäthylester und Isoamylalkohol bei Gegenwart von etwas Natrium (PETERS, *A.* **257**, 358). — Kp: 223° (C.), 217—219° (P.), 221—224° (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **27**, 385). $D^{18}_{17,5}$: 0,954 (C.). — Gibt mit Chlor α.α-Dichlor-acetessigsäure-isoamylester (C.).

β-Imino-buttersäure-isoamylester bezw. **β-Amino-crotonsäure-isoamylester** $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Acetessigsäure-isoamylester und NH_3 (COLLIE, *A.* **226**, 319). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedet im Vakuum bei 190—195°.

Butanon-(3)-amid-(1), β-Keto-butyramid, Acetessigsäureamid $C_4H_7O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester mit 15%igem wäßr. Ammoniak neben β-Amino-crotonsäure-methylester (H. MEYER, *M.* **28**, 4). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Tetrolsäureamid mit $HgCl_2$ (FEIST, *A.* **345**, 111). — *Darst.* Man läßt Acetessigester mehrere Wochen mit 10%igem Ammoniak stehen und dampft dann die obere wäßr.-ammoniakalische Schicht im Vakuum auf dem Wasserbade ein (CLAISEN, K. MEYER, *B.* **35**, 583). — Krystalle. F: 50° (C., K. M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (C., K. M.). Liefert beim Erhitzen Lutidoncarbonsäureamid $\begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot C\cdot C(CH_3):CH \\ CH_3\cdot C{-}NH{-}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3333) (C., K. M.). Durch Einw. von Methyljodid und Natriummethylat erfolgt Bildung der Amide der α-Methyl- und α.α-Dimethyl-acetessigsäure (H. M.). — $Cu(C_4H_6O_2N)_2$. Grüne Krystalle (C., K. M.).

Verbindung $C_7H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2):CH\cdot C(OH)(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g β-[Carbäthoxyimino]-buttersäureäthylester (S. 656) mit höchst konz. alkoholischem Ammoniak auf 160° bis 170° (MEISTER, *A.* **244**, 242). Aus β-[Carbaminylimino]-buttersäure-äthylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (M., *A.* **244**, 247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, NH_3, Alkohol, Aceton und Harnstoff. Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entstehen NH_3 und ein Öl $C_{11}H_{20}O_4N_2$. Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht β-[Carbäthoxyimino]-buttersäure-äthylester.

Butanon-(3)-nitril-(1), β-Keto-butyronitril, Acetessigsäurenitril, Cyanaceton $C_4H_5ON = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Auflösen von Diacetonitril $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ (S 660) in 25%iger Salzsäure (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 238; vgl. auch MATTHEWS, HODGKINSON, *B.* **15**, 2679; JAMES, *A.* **231**, 247; HANTZSCH, *B.* **23**, 1472, 1816). Aus 5-Methyl-isoxazol $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \\ CH{-}CH \end{matrix}$ durch Natriumäthylat oder durch warme verdünnte wäßr. Kalilauge (CLAISEN, *B.* **25**, 1787; **42**, 66). — Flüssig. Polymerisiert sich leicht (HOL., C., *B.* **25**, 1787).

Festes Polymeres des Cyanacetons $(C_4H_5ON)_x$. *B.* Beim Stehen von Cyanaceton im verschlossenen Gefäß (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 239; vgl. CLAISEN, *B.* **25**, 1787). Beim Stehen der Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2$ (dimolekulares Cyanaceton?; s. bei 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4), Syst. No. 4327) im verschlossenen Gefäß (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1875). — Hellorange gefärbte glasige Masse (H.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform (H.). Zersetzt sich oberhalb 230° (H.; SCH., W.).

Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2$, die als dimolekulares Cyanaceton angesprochen wird, s. bei 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4), Syst. No. 4327.

Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$, ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Cyanaceton, s. Syst. No. 320.

β-Imino-butyronitril bezw. **β-Amino-crotonsäure-nitril, Diacetonitril** $C_4H_6N_2 = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot CN$. Existiert in einer labilen und einer stabilen Form.

a) Labile Form. *B.* Entsteht neben der stabilen Form bei der Einw. von Natrium auf Acetonitril in Gegenwart von Benzol (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 83; **78**, 498). — F: 79—84°. 100 g Benzol lösen bei 16,5° 1,22 g. Geht beim Kochen mit Benzol in die stabile Form über.

b) Stabile Form. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf eine absolut-ätherische Lösung von Acetonitril (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 230). Durch Erhitzen von 5-Methyl-isoxazol $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot O\cdot N \\ CH-CH \end{matrix}$ mit absolutem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (CLAISEN, *B.* **42**, 67). — *Darst.* Man bringt 10 g Natrium allmählich zu 40 g Acetonitril, welches mit 40 g Petroläther überschichtet ist (MOIR, *Soc.* **81**, 101; vgl. HO., *J. pr.* [2] **39**, 230). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52—53° (Ho.). Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin (Ho.). 100 g Benzol lösen bei 16,5° 8,57 g (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 84). — Beim Eintragen von Natrium in die alkoholische Lösung von Diacetonitril werden NH_3 und Äthylamin gebildet (Ho.). Diacetonitril liefert beim Verreiben mit Chlorkalk und Wasser Chlordiacetonitril, mit alkalischer Bromlösung Bromdiacetonitril (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 85, 86). Absorbiert 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 91). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin Cyanacetoxim (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 121). Liefert mit Hydrazin zwei isomere Verbindungen $C_8H_{10}N_4$ (S. 661) (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 97). Gibt mit Amylnitrit in Äther das Salz $CH_3\cdot C(:N\cdot NO)\cdot C(:N\cdot O\cdot NH_4)\cdot CN$ (LUBLIN, *B.* **37**, 3469). Löst sich in 25%iger Salzsäure, dabei in NH_3 und Cyanaceton zerfallend (HOLTZWART). Liefert beim Kochen mit Wasser 6-Oxy-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin (MOIR, *Soc.* **81**, 101); bei dieser Reaktion soll sich als Nebenprodukt das isomere 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyridon-(6) bilden (vgl. HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 239; E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 89; *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 521). Diacetonitril gibt beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak 6-Amino-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin (MOIR, *Soc.* **81**, 111), desgl. beim Kochen mit Äthylenbromid, beim Behandeln einer Lösung in Benzol + Alkohol mit HCl, beim Behandeln mit Phosgen und darauffolgendem Kochen mit Kalilauge (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 86; **78**, 515; *C.* **1908** II, 593). Mit Acetylchlorid entsteht in ätherischer Lösung eine Additionsverbindung $(C_4H_6N_2)_2 + C_2H_3OCl$, die durch Wasser unter Bildung von 6-Amino-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin zersetzt wird (Ho., *J. pr.* [2] **39**, 236). Beim Erwärmen mit Cyanamidlösung entsteht 6-Ureido-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin (Syst. No. 3434) (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 92; vgl. MOIR, *Soc.* **81**, 112). Bei der Reaktion zwischen Diacetonitril und salzsaurem Semicarbazid entstehen 2 isomere Semicarbazone des β-Keto-butyronitrils; analog entstehen mit Thiosemicarbazid bezw. dessen Hydrochlorid 2 isomere Thiosemicarbazone des β-Keto-butyronitrils (v. MEY., *C.* **1908** II, 592; *J. pr.* [2] **78**, 504). Bei der Einw. von Oxalester auf Diacetonitril bei Gegenwart von Natriumäthylat entsteht β-[Äthoxalyl-imino]-butyronitril $CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ (S. 661) (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 391). Diacetonitril kondensiert sich mit Acetessigester in Gegenwart von etwas Piperidin unvollkommen zu 4-Oxy-2.6-dimethyl-3-cyan-pyridin (v. MEY., *J. pr.* [2] **78**, 523; *C.* **1908** II, 594). Reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot CH[CH(CN)\cdot C(:NH)\cdot CH_3]_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH[C(CN):C(NH_2)\cdot CH_3]_2$, welche mit konz. Salzsäure in 2.6-Dimethyl-4-phenyl-3.5-dicyan-dihydropyridin übergeht (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 125); analog reagieren auch andere aromatische (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 131) und auch aliphatische (v. MEY., *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 508) Aldehyde. Mit Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 2-Methyl-4-6-diphenyl-3-cyan-pyridin; analog reagieren die Homologen und Analogen des Benzalacetophenons (v. MEY., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 525). Diacetonitril liefert bei der Einw. von Anilin in verdünnter Essigsäure β-[Phenylimino]-butyronitril $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$; analog reagieren andere aromatische Amine (v. MEY., *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499). Die Reaktion mit Phenylhydrazin führt zu Cyanaceton-phenylhydrazon (Syst. No. 2048) (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 131; MOHR, *J. pr.* [2] **79**, 14). Bei der Reaktion zwischen Diacetonitril und Phenylisocyanat in Äther entsteht die Verbindung $CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 66; vgl. v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 91). Diacetonitril reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat unter Bildung von $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 2049) (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 93). Liefert mit Diazobenzolimid in Gegenwart von Natriumäthylat (unter Verseifung des primär entstehenden Nitrils) 5-Methyl-1-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $\begin{matrix} N:N\cdot C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N - C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (v. MEY., *J. pr.* [2] **78**, 532; *C.* **1908** II, 594).

Verbindungen $C_8H_{10}N_4$. *B.* Die α-Verbindung und die β-Verbindung entstehen beim 12-stündigen Stehen von 1 Mol.-Gew. Diacetonitril, gelöst in wenig lauwarmem Wasser, mit der Lösung von $1^1/_2$ Mol.-Gew. schwefelsaurem Hydrazin in verdünntem Ammoniak. Es fällt die α-Verbindung aus; aus dem Filtrate davon wird durch verdünnte Salzsäure die β-Verbindung gefällt. Beide werden durch Abdampfen mit Salzsäure in die γ-Verbindung umgewandelt (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 97; vgl. MOIR, *Soc.* **81**, 112).

α-Verbindung $C_8H_{10}N_4$. Nadeln mit $^1/_2$ H_2O. F: 85°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und in verdünnter Salzsäure. Liefert mit salpetriger Säure in verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung $C_7H_6N_4$, die bei 213° unter Zersetzung schmilzt (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 97).

β-Verbindung $C_8H_{10}N_4$. Nadeln. F: 105—107°. Schwerer löslich in Benzol als die α-Verbindung, in Wasser ziemlich leicht löslich. Schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 98).

γ-Verbindung $C_8H_{10}N_4$. *B.* Durch Abdampfen der α- und β-Verbindung mit Salzsäure (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 98). Aus den beiden Semicarbazonen des Acetessigsäurenitrils (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure (v. MEY., *J. pr.* [2] **78**, 505). — Nadeln (aus Benzol). F: 200—201°. Schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — $2C_8H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 99).

Verbindung $C_6H_9ON_5$. *B.* Aus Diacetonitril und Dicyandiamid in heißer verdünnter Salzsäure. Ist als Doppelsalz mit $PtCl_4$ isoliert (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 70). — $2C_6H_9ON_5 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 240° (Zers.).

Oxamidsäurederivat des Acetessigsäurenitrils, [Cyanisopropyliden]-oxamidsäure $C_6H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Eingießen von 2,4 g Diacetonitril in ein Gemisch aus 9 g Oxalester, 36—45 g absolutem Äther und 2 g frisch bereitetem, gepulvertem Natriumäthylat; der abgesogene, mit absolutem Äther gewaschene Niederschlag wird mit der berechneten Menge verdünnter Essigsäure zerlegt und verseift (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 391). — $AgC_6H_5O_3N_2$. Nädelchen (aus heißem Wasser).

Äthylester, β-[Äthoxalylimino]-butyronitril $C_8H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Siehe vorstehenden Artikel. — Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Wird von Essigsäureanhydrid bei 150° nicht angegriffen. Konzentrierte Salzsäure spaltet NH_3 und Oxalsäure ab. Alkoholisches Ammoniak fällt eine pulverige sublimierbare Verbindung $C_6H_7O_2N_3$ (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 391).

β-[Chlorimino]-butyronitril (?) $C_4H_5N_2Cl = CH_3 \cdot C(:NCl) \cdot CH_2 \cdot CN$ (?). *B.* Beim Verreiben einer wäßr. Lösung von Diacetonitril mit überschüssigem Chlorkalk (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 85). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 120°.

β-[Bromimino]-butyronitril (?) $C_4H_5N_2Br = CH_3 \cdot C(:NBr) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Diacetonitril mit einer Lösung von Brom in Kalilauge (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 86). Aus Diacetonitril und Bromcyan in Benzol (v. M., *J. pr.* [2] **70**, 561). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°.

β-Oximino-butyronitril, Cyanaceton-oxim, Cyanacetoxim $C_4H_6ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril und salzsaurem Hydroxylamin (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 121). — Nadeln. F: 96°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und heißem Benzol. — Lagert sich beim Kochen mit Wasser in 3-Methyl-isoxazolon-imid-(5)

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C:NH \\ \;\;\;\;\ddot{N} \text{———} \dot{O} \end{array}$$

(Syst. No. 4272) um. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid.

Hochschmelzendes Semicarbazon des Acetessigsäurenitrils $C_5H_8ON_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril und salzsaurem Semicarbazid (E. v. MEYER, *C.* **1908 II**, 592; *J. pr.* [2] **78**, 504). — Weiße irisierende Blättchen. F: 165°. Besitzt nach dem Erstarren des Schmelzflusses (infolge einer Isomerisation?) den Schmelzpunkt 220°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure CO_2, NH_3, Hydrazin und die γ-Verbindung $C_8H_{10}N_4$ vom Schmelzpunkt 200° (s. o.).

Niedrigschmelzendes Semicarbazon des Acetessigsäurenitrils $C_5H_8ON_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Entstand in einem Falle aus Acetonitril und salzsaurem Semicarbazid (E. v. MEYER, *C.* **1908 II**, 592, *J. pr.* [2] **78**, 505). — Abgeschrägte Prismen (aus Wasser). F: 134°. — Verhält sich beim Kochen mit Salzsäure wie das Isomere.

Hochschmelzendes Thiosemicarbazon des Acetessigsäurenitrils $C_5H_8N_4S = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem Thiosemicarbazid und Diacetonitril

(E. v. MEYER, C. 1908 II, 592; J. pr. [2] 78, 506). — Tafeln. F: 132°. Besitzt nach dem Erstarren des Schmelzflusses den Schmelzpunkt 162°.

Niedrigschmelzendes Thiosemicarbazon des Acetessigsäurenitrils $C_5H_8N_4S = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus Thiosemicarbazid und Diacetonitril in wäßr. alkoholischer Lösung (E. v. MEYER, C. 1908 II, 592; J. pr. [2] 78, 506). — Nadeln. F: 106°.

Substitutionsprodukte.

2-Chlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α-Chlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Man leitet Chlor in je 10 g Acetessigester, bis eine Gewichtszunahme um 7 g erfolgt ist (MEWES, A. 245, 59). Aus Acetessigsäureäthylester und 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid (ALLIHN, B. 11, 567). Beim Einleiten von Chlor in einen dünnen Brei von Kupferacetessigester und Chloroform (SCHÖNBRODT, A. 253, 171). Bei der Einw. von p-Toluol-sulfochlorid auf Natracetessigester (E. v. MEYER, FINDEISEN, J. pr. [2] 65, 531). Bei der Destillation von β-[Chlorimino]-buttersäureester (S. 656) mit verdünnter Schwefelsäure (BEHREND, SCHREIBER, A. 318, 381).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 193° (A.); Kp_{20-25}: 108—110° (HALLER, HELD, Bl. [2] 47, 889). $D^{14}_{17,5}$: 1,19 (A.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SCHÖ.).

α-Chlor-acetessigester verändert sich auch bei monatelangem Stehen nicht (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1045). Wird durch SO_2Cl_2 in α.α-Dichlor-acetessigester übergeführt (A.). Gibt mit rauchender Salpetersäure Chlor-oximino-essigsäure-äthylester $HO \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (PRÖPPER, A. 222, 50). Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Chloraceton (PERATONER, G. 22 II, 40). Liefert mit Ammoniak in gut gekühlter absoluter ätherischer Lösung α-Chlor-β-imino-buttersäure-äthylester (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 64). — Gibt bei Einw. von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung Essigester und Äthoxyessigester nebst Spuren von Chloressigester (MEWES, A. 245, 66). Setzt sich mit Phenolnatrium zu α-Phenoxy-acetessigester um, der durch konz. Schwefelsäure zu 3-Methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ O\end{matrix}$ (Syst. No. 2577) kondensiert wird (HANTZSCH, B. 19, 1292). Reagiert mit der Natriumverbindung des Phenylmercaptans in alkoholischer Lösung unter Bildung von Diphenyldisulfid und Diacetbernsteinsäurediäthylester (FINGER, HEMMETER, J. pr. [2] 79, 449). Kondensiert sich mit Resorcin bei Gegenwart von kalter konz. Schwefelsäure zu 3-Chlor-7-oxy-4-methyl-cumarin $HO \cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):CCl \\ O——CO\end{matrix}$ (v. PECHMANN, HEINKE, B. 34, 355); mit Resorcin in alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht 6-Oxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2614) (HANTZSCH, B. 19, 2928). α-Chlor-acetessigester liefert beim Erhitzen mit Orcin und Natriumäthylatlösung 6-Oxy-3.4-dimethyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (v. KOSTANECKI, TAMBOR, B. 42, 903). Gibt mit Phloroglucin 4.6-Dioxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester, der, roh mit Dimethylsulfat behandelt, in 4.6-Dimethoxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester übergeht (v. K., T., B. 42, 908). Mit Cyankalium und Äther entstehen das Kaliumsalz des α-Cyan-acetessigsäureesters und α-Chlor-acetessigester-cyanhydrin $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (EPPRECHT, A. 278, 74). Mit alkoholischem Cyankalium entstehen das Kaliumsalz des α-Cyan-acetessigsäureesters und eine Verbindung $C_{20}H_{26}O_9N_2$ (Prismen; F: 82°) (EPPRECHT, A. 278, 74). α-Chlor-acetessigester kondensiert sich mit Thioacetamid zu 2.4-Dimethyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester $\begin{matrix}CH_3 \cdot C \cdot N:C \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C——S\end{matrix}$ (Syst. No. 4305) (HANTZSCH, A. 250, 269). Setzt sich mit Natriumcyanessigester zu α-Acetyl-α'-cyan-bernsteinsäurediäthylester um (CHASSAGNE, Bl. [4] 1, 914). Die Kondensation mit Harnstoff führt zu Methyl-imidozolon-carbonsäure-äthylester $\begin{matrix}CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot CO \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C——NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3696) (BEHREND, A. 229, 16). Mit Thioharnstoff entsteht 2-Amino-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester $\begin{matrix}CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C:NH \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C——S\end{matrix}$ (Syst. No. 4330) (ZÜRCHER, A. 250, 289). α-Chlor-acetessigester liefert mit Bariumrhodanid in Alkohol 2-Oxy-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 4330) und das entsprechende Oxyd $\left[\begin{matrix}CH_3 \cdot C \cdot N:C— \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C——S\end{matrix}\right]_2 O$ (Syst. No. 4305) (ZÜRCHER, A. 250, 282; vgl. HANTZSCH, WEBER, B. 20, 3131). α-Chlor-acetessigester liefert beim Behandeln mit je 1 Mol.-Gew. Anilin und salzsaurem Hydroxylamin ein öliges Oxim, mit 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin das Oxim des α-Chlor-acetessigsäureanilides, das von konz. Natronlauge in 4-Chlor-3-methyl-isoxazolon-(5) übergeführt wird (R. SCHIFF, VICIANI, B. 30, 1159). Beim Zusammenbringen von α-Chlor-acet-

essigester und Phenylhydrazin bildet sich 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (BUCHKA, SPRAGUE, *B.* **22**, 2548); findet die Reaktion in Gegenwart von Äther statt, so entsteht β-Benzolazo-crotonsäureester $CH_3 \cdot C(N:N \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2092) (BENDER, *B.* **20**, 2747). Aus α-Chlor-acetessigester und Benzoldiazoniumsulfat bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2048) (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1859).

α-Chlor-acetessigester wird von $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 172).

$NaC_6H_8O_3Cl$. *B.* Bei Einw. von Natrium auf α-Chlor-acetessigester in ätherischer Lösung (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **16**, 1554). Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol. Sehr beständig. Scheidet beim Erwärmen kein NaCl ab. Spaltet beim Erhitzen mit Alkohol auf 150—170° Essigester ab. — $Cu(C_6H_8O_3Cl)_2$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigester durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (ALLIHN, *B.* **12**, 1298) oder mit Kupferacetatlösung (W. WISLICENUS, STOEBER, *B.* **35**, 542). Grüne rautenförmige Täfelchen (aus Benzol). F: 169° bis 170° (W., ST.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol (A.). — Basisches Methylat des Kupfer-Chloracetessigesters $CuC_7H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot C(O \cdot Cu \cdot O \cdot CH_3):CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Kupfer-Chloracetessigester mit der 20-fachen Menge absoluten Methylalkohols (W., ST., *B.* **35**, 543). Blaue Nädelchen (aus Methylalkohol). Zersetzt sich gegen 180°. — $Mg(C_6H_8O_3Cl)_2$. Nadeln (aus heißem Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol (A.). — $Co(C_6H_8O_3Cl)_2$. Hellrosenrotes Pulver (A.). — $Ni(C_6H_8O_3Cl)_2$. Hellgrünes Pulver (A.).

α-Chlor-β-imino-buttersäure-äthylester bezw. **α-Chlor-β-amino-crotonsäure-äthylester** $C_6H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH_2):CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine stark gekühlte Lösung von α-Chlor-acetessigester in absolutem Äther (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 64). — Flüssig. Kp_{25}: 95—97°.

4-Chlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, γ-Chlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureester, Aluminiumamalgam und einer Spur Alkohol (PICHA, DOHT, WEISL, *M.* **27**, 1247). Aus Chloracetaldehyd und Diazoessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2570). Durch vorsichtige Oxydation des γ-Chlor-β-oxy-buttersäureäthylesters mit Chromsäuregemisch und Fällen des γ-Chlor-acetessigesters durch Kupferacetat (LESPIEAU, *C. r.* **138**, 422; *Bl.* [3] **33**, 463). — Leichtflüssiges, bald gelb werdendes Produkt. Riecht schwach obstartig, ähnlich dem Acetessigester und etwas süßlich, nicht stechend (SCH.). Kp_{756}: 220° (Zers.); Kp_{14}: 115°; $Kp_{0,8}$: 95° (SCH.). — Gibt beim Erwärmen mit Thioharnstoff und etwas Alkohol 2-Amino-thiazol-essigsäure-(4)-äthylester

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot C:NH$
CH——S

(Syst. No. 4330) (L.). Liefert bei der Einw. von Diazoniumsalzen in Gegenwart von Natriumacetat die 2-Arylhydrazone des 4-Chlor-butandion-(2.3)-säure-(1)-äthylesters (FAVREL, *C. r.* **145**, 196).

$Cu(C_6H_8O_3Cl)_2$. Grüne Nadeln (aus Benzol). F: 163° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (P., D., W.).

2.2-Dichlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α.α-Dichlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen von Acetessigester mit Chlor unter Kühlung (CONRAD, *A.* **186**, 233; vgl. SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 173). Aus Acetessigester und 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (ALLIHN, *B.* **11**, 569; GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 74). — Kp: 205—207°; $D_{17,5}^{16}$: 1,293 (C.). — Beständig gegen rauchende Salpetersäure (PRÖPPER, *A.* **222**, 46). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, Alkohol und unsymm. Dichloraceton (v. MEYER, JANNY, *B.* **15**, 1165; vgl. C.). Zerfällt mit der berechneten Menge Ätzkali in Essigsäure und Dichloressigsäure (C.). Wird von Ammoniakgas bei 0° zerlegt in Acetamid und Dichloressigsäureester (C., EPSTEIN, *B.* **20**, 3057). Alkoholisches Cyankalium liefert Essigester und dichloressigsaures Kalium (JAMES, *A.* **240**, 64). Mit Rhodanbarium entsteht die Verbindung $C_{14}H_{16}O_7N_2S_2$ (s. u.) (ZÜRCHER, *A.* **250**, 293). Liefert keine Metallsalze (A., *B.* **12**, 1298).

Verbindung $C_{14}H_{16}O_7N_2S_2$. *B.* Bei längerem Kochen von α.α-Dichlor-acetessigsäure-äthylester mit einer alkoholischen Lösung von Bariumrhodanid (ZÜRCHER, *A.* **250**, 293). — Gelbes Krystallpulver. F: 160—165°.

α.α-Dichlor-acetessigsäure-isoamylester $C_9H_{14}O_3Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Chlorieren von Acetessigsäureisoamylester (CONRAD, *A.* **186**, 243). — Ölig.

4.4-Dichlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, γ.γ-Dichlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichloracetaldehyd und Diazoessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2569). — Öl. Siedet unter 760 mm bei 229° unter starker Zersetzung, unter 14 mm bei 120—121° unter teilweiser Zersetzung.

2.2.4-Trichlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α.α.γ-Trichlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_7O_3Cl_3 = CH_2Cl \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in

α-Chlor-acetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 62; vgl. dazu MEWES, *A.* **245**, 60). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 221—223°. — Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° entsteht α.α.α'-Trichlor-aceton.

4.4.4-Trichlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, γ.γ.γ-Trichlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_7O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloral und Diazoessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 3001; **42**, 2568). — Farblose Flüssigkeit von süßlichem Estergeruch. Kp_{749}: 233—234° (korr.) (Zers.); Kp_{11}: 118° (korr.). D^{18}: 1,41. Die Lösung in Alkohol wird mit $FeCl_3$ intensiv rot.

2.2.4.4-Tetrachlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α.α.γ.γ-Tetrachlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_6O_3Cl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-tägigem Einleiten von Chlor in α-Chlor-acetessigester bei 170—180° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 80). — Flüssig. Kp_{20}: 150—152°. — Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° entsteht α.α.α'.α'-Tetrachlor-aceton.

Pentachlor-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, Pentachlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_5O_3Cl_5 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Chlorieren von α-Chlor-acetessigester (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 82). — Siedet nicht unzersetzt bei 240—244°; Kp_{35}: 164—166°. D^0: 1,9. — Mit verdünnter Salzsäure entsteht bei 170° Pentachloraceton.

Pentachlor-acetessigsäure-dichloräthylester $C_6H_3O_3Cl_7 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_3Cl_2$. *B.* Bei 14-tägigem Einleiten von Chlor in Acetessigester bei 150—220° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 84). — Bleibt bei —23° flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 220—223° unter 11 mm Druck. D^0: 2,1.

Pentachlor-acetessigsäure-trichloräthylester $C_6H_2O_3Cl_8 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_2Cl_3$. *B.* Bei 14-tägigem Einleiten von Chlor in Acetessigester bei 150—220° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 85). — Flüssig. Kp_{20}: 210—212°. D^0: 2,11.

Pentachlor-acetessigsäure-tetrachloräthylester $C_6HO_3Cl_9 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2HCl_4$. *B.* Bei 14-tägigem Einleiten von Chlor in Acetessigester bei 150—220° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 86). — Flüssig. Kp_{40}: 225—230°. D^0: 2,15.

2-Brom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α-Brom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kupfer-Acetessigester und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom in Chloroform (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 175; CONRAD, *B.* **29**, 1042). Durch Zufügen einer methylalkoholischen Bromlösung zu einer eisgekühlten Lösung von Acetessigester in n-Natronlauge (BRÜHL, *B.* **36**, 1731). Durch Einw. von Wasser oder Alkohol auf das aus β-Amino-crotonsäureester und 1 Mol.-Gew. Brom in Äther entstehende Dibromid (H. EULER, A. EULER, *C.* **1904** I, 1067). Beim Übergießen von β-[Bromamino]-crotonsäureester $CH_3\cdot C(NHBr):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit kalter $10^0/_0$iger Schwefelsäure (BEHREND, SCHREIBER, *B.* **33**, 266; *A.* **318**, 377). — *Darst.* Man trägt unterhalb 0° 1 Mol.-Gew. Brom in ein Gemisch von Acetessigester mit 2 Vol. Wasser und Eisstücken ein und wäscht das Produkt sofort mit Wasser (CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1044).

Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 210—215°; Kp_{51}: 125° (SCHÖNBRODT); Kp_{25}: 124° bis 127° (BEH., SCHR.); Kp_{12}: 101—104° (BRÜHL); Kp_{10}: 90—100° (EPPRECHT, *A.* **278**, 78). — Geht bei längerem Liegen in den γ-Brom-acetessigester über (HANTZSCH, *B.* **27**, 356). Wird durch trocknen Bromwasserstoff in den γ-Ester umgewandelt; die Umlagerung wird durch Feuchtigkeit stark verzögert (HANTZSCH, *B.* **27**, 3168). Rauchende Salpetersäure erzeugt bei 0° Bromoximinoessigsäureäthylester $HO\cdot N:CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (NEF, *A.* **266**, 80). Beim Bromieren des freien Esters oder seines Kupfersalzes entsteht α α-Dibrom-acetessigester (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 177; EPPRECHT, *A.* **278**, 85). α-Brom-acetessigester liefert mit Natriumäthylat nicht Succinylobernsteinsäureester (CONRAD, *B.* **29**, 1045). Gibt mit Thioharnstoff 2-Amino-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot NH_2 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}S \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) (EPPRECHT, *A.* **278**, 79; CONRAD, *B.* **29**, 1044). Liefert mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 193; BUCHKA, SPRAGUE, *B.* **22**, 2548). Reagiert mit Benzoldiazoniumsalzen in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1857; vgl. FAVREL, *Bl.* [4] **1**, 1240).

$Cu(C_6H_8O_3Br)_2$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Äther und Benzol (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 176).

4-Brom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, γ-Brom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Acetessigester durch Erwärmen von Bromessigester mit Magnesium und wenig Jod in Äther und nachfolgende Zersetzung des

Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Schwefelsäure (STOLLÉ, *B.* **41**, 955). — *Darst.* Man tröpfelt unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1—2 Volumen Schwefelkohlenstoff ein und gießt das Produkt erst nach etwa 12 Stunden in kaltes Wasser (CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1043; vgl. DUISBERG, *A.* **213**, 138; NEF, *A.* **266**, 77; EPPRECHT, *A.* **278**, 77).

Stark riechendes Öl. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (D.). Kp_{10}: 125° (E.). D^{23}: 1,511 (D.). — Beim Bromieren des freien Esters oder seines Kupfersalzes in Schwefelkohlenstoff entsteht α.γ-Dibrom-acetessigester (E., *A.* **278**, 85). Bei der Einw. von Natriumhydrosulfid entsteht eine Verbindung $(C_6H_8O_2S)_x$ (S. 871) (STEUDE, *A.* **261**, 46). γ-Brom-acetessigester gibt mit alkoholischem Ammoniak Succinylobernsteinsäureester (Syst. No. 1353a) (D., *A.* **213**, 149), ebenso bei Behandlung mit Natrium in Äther (D., *A.* **213**, 156) oder bei Einwirkung von trocknem Natriumäthylat (WEDEL, *A.* **219**, 94; Co., SCH., *B.* **29**, 1045). Liefert mit Thiacetamid erst die Verbindung $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, dann 2-Methyl-thiazol-essigsäure-(4)-äthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot N : C \cdot CH_3$ / $CH—S$ (Syst. No. 4305) (STEUDE, *A.* **261**, 36). Reagiert mit Thioharnstoff unter Bildung von 2-Amino-thiazol-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 4330) (ST., *A.* **261**, 30; Co., SCH., *B.* **29**, 1043). Bei der Reaktion mit Natracetessigester entsteht Succinylobernsteinsäureester (TREPHILJEW, *B.* **39**, 1863; *C.* **1906** II, 784). Wird von Diazoniumsalzen in Gegenwart von Natriumacetat in die 2-Arylhydrazone des 4-Brom-butandion-(2.3)-säure-(1)-esters übergeführt (FAVREL, *Bl.* [4] **1**, 1238).

Die wäßrige Lösung wird durch verdünntes Eisenchlorid hellrot gefärbt (D., *A.* **213**, 140).

$Cu(C_6H_8O_3Br)_2$. *B.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von γ-Brom-acetessigester mit überschüssigem neutralen Kupferacetat (D., *A.* **213**, 140). Zersetzt sich bei 161,5—162° (CURTISS, *Am.* **17**, 442). Kaum löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff (D.) und in Chloroform (CU.).

Verbindung $C_6H_8O_2S$ oder $C_{12}H_{16}O_4S_2$ aus γ-Brom-acetessigester und Natriumhydrosulfid s. S. 871.

2-Chlor-2-brom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α-Chlor-α-brom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3ClBr = CH_3 \cdot CO \cdot CClBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen von α-Bromacetessigester mit Chlor (CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1045). — Öl. — Liefert mit konzentriertem Ammoniak Chlorbromacetamid.

2-Chlor-2- oder 4-brom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α-Chlor-α- oder γ-bromacetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3ClBr$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigsäure-äthylester und Brom (MEWES, *A.* **245**, 62). — Flüssig. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung unter Druck auf 100° NaBr, Äthylbromid, Äthylbromacetat und p-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester.

2.2-Dibrom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α.α-Dibrom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *A.* **278**, 69. — *B.* Aus Kupfer-α-Brom-acetessigester mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom (gelöst in Chloroform) (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 177; vgl. EPPRECHT, *A.* **278**, 86). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. in Methylalkohol gelösten Broms auf eine eiskalte Lösung von Acetessigester in n-Natronlauge (BRÜHL, *B.* **36**, 1731). Durch Einwirkung von Wasser auf das aus β-Amino-crotonsäureester und 2 Mol.-Gew. Brom in Äther entstehende Produkt (H. EULER, A. EULER, *C.* **1904** I, 1067). — Hellgelbes, stechend riechendes Öl. Siedet fast unzersetzt bei 180° unter 51 mm Druck (SCH.). Sehr schwer löslich in Wasser (SCH.). — Liefert bei Einw. von Natrium oder von Natriumäthylat in Äther p-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester (Syst. No. 1163) in sehr geringer Menge (vielleicht aus beigemengtem α.γ-Dibrom-acetessigester entstanden?) (WEDEL, *A.* **219**, 74; MEWES, *A.* **245**, 75). Gibt mit konz. Ammoniak Dibromacetamid (CONRAD, SCHMIDT, *B.* **29**, 1046). Mit Thioharnstoff entsteht 2-Amino-4-methyl-thiazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 4330) (Co., SCHM.).

α.α.β-Tribrom-β-[carbäthoxyamino]-buttersäure-äthylester $C_9H_{14}O_4NBr_3 = CH_3 \cdot CBr(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in mit Wasser übergossenen β-[Carbäthoxyimino]-buttersäureester (S 656); man wäscht das Produkt mit verdünnter Sodalösung und destilliert es mit Wasserdämpfen (MEISTER, *A.* **244**, 239). — Flüssig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.4-Dibrom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α.γ-Dibrom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3Br_2 = CH_2Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Schwefelkohlenstoff-Lösung von Brom in eine Lösung von γ-Brom-acetessigester (oder dessen Kupfersalz) in wenig Schwefelkohlenstoff; zur Reinigung stellt man das Kupfersalz dar (EPPRECHT, *A.* **278**, 85). — Nadeln. F: 45—49° (E.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (E.). — Zerfällt beim Erhitzen unter vermindertem Druck in Äthylbromid, α-Brom-tetronsäure

$\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2-}{CHBr\cdot CO}>O$ (Syst. No. 2475) usw. (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 231). — $Cu(C_6H_7O_3Br_2)_2$. Hellgelbgrüner Niederschlag. F: 145° (E.).

2.4-Dichlor-4.4-dibrom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, $\alpha.\gamma$**-Dichlor-**$\gamma.\gamma$**-dibrom-acetessigsäure-äthylester** $C_6H_6O_3Cl_2Br_2 = CClBr_2\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. CONRAD, *B.* **29**, 1045. — *B.* Aus $\alpha.\alpha$-Dichlor-acetessigsäure-äthylester und Brom an der Sonne (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **16**, 1551). — Gelbliche Flüssigkeit. Nicht destillierbar (C., G.). D_{15}^{19}: 1,956 (C., G.). — Gibt mit NH_3 eine krystallinische Verbindung (C., G.). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in CO_2, Alkohol und $\alpha.\alpha'$-Dichlor-$\alpha.\alpha$-dibrom-aceton (Bd. I, S. 658) (C., G.; C.).

2.2.4-Tribrom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, $\alpha.\alpha.\gamma$**-Tribrom-acetessigsäure-äthylester** $C_6H_7O_3Br_3 = CH_2Br\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von (3 Mol.-Gew.) Brom in eine abgekühlte Lösung von Acetessigester in Chloroform (DUISBERG, *A.* **213**, 144). Durch Einw. von Wasser auf das aus β-Amino-crotonsäureester und 3 Mol.-Gew. Brom in Äther entstehende Produkt (H. EULER, A. EULER, *C.* **1904 I**, 1067). — Öl. D^{22}: 2,144 (D.). Kaum löslich in Wasser (D.). Bildet kein Kupfersalz (D.).

4.4.4-Tribrom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, $\gamma.\gamma.\gamma$**-Tribrom-acetessigsäure-äthylester** $C_6H_7O_3Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromal und Diazoessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2571). — Schnell gelbstichig werdendes Öl. Kp_{14}: 158°.

2.2.4.4-Tetrabrom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, $\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$**-Tetrabrom-acetessigsäure-äthylester** $C_6H_6O_3Br_4 = CHBr_2\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $\alpha.\alpha.\gamma$-Tribrom-acetessigester und 1 Mol.-Gew. Brom an der Sonne (DUISBERG, *A.* **213**, 146). — Gelbrotes dickes Öl. D^{24}: 2,29. Unlöslich in Wasser.

Pentabrom-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, Pentabrom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_5O_3Br_5 = CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $\alpha.\alpha.\gamma$-Tribrom-acetessigester und (2 Mol.-Gew.) Brom an der Sonne bei 60° (DUISBERG, *A.* **213**, 147). — Bräunlichgelbes Öl. In Wasser unlöslich.

Pentabrom-acetessigsäure-pentabromäthylester, Perbromacetessigester $C_6O_3Br_{10} = CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2Br_5$. *B.* Beim Erwärmen von $\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$-Tetrabrom-acetessigester mit stark überschüssigem Brom auf 60—80° (WEDEL, *A.* **219**, 97). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 69—70°. — Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Gibt kein Kupfersalz.

Pentabrom-butanon-(3)-amid-(1), Pentabrom-acetessigsäure-amid $C_4H_2O_2NBr_5 = CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin (Glutazin) (Syst. No. 3426) oder von 2.4.6-Trioxy-pyridin (Syst. No. 3157) in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Bromwasser (STOKES, v. PECHMANN, *B.* **19**, 2698). — Nadeln oder Prismen. F: 148° (?). Unlöslich in Ligroin und Wasser, mäßig löslich in heißem Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und in heißem Benzol. — Sehr unbeständig. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Dibromacetamid (Bd. II, S. 219), CO_2 und $CHBr_3$. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Dibrommalonsäurediamid (Bd. II, S. 595) und $CHBr_3$.

2-Jod-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, α**-Jod-acetessigsäure-äthylester** $C_6H_9O_3I = CH_3\cdot CO\cdot CHI\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. einer methylalkoholischen Jodlösung auf eine gekühlte Lösung von Acetessigester in sehr verdünnter Natronlauge (BRÜHL, *B.* **36**, 1731). Aus (5 g) unter Äther befindlichem Kupfer-Acetessigester und (17 g) Jod, gelöst in Äther (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 178). Aus α-Chlor-acetessigester, gelöst in absolutem Alkohol, und KI (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 65). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (SCH.). D^{14}: 1,7053 (SCH.). Leicht löslich in Äther (SCH.). — Wird von $FeCl_3$ intensiv blutrot gefärbt (SCH.). Gibt beim Kochen mit Silber „Diacetylfumarsäurediäthylester" (S. 849) (SCH.). Liefert mit Silberchlorid α-Chlor-acetessigester (SCH.). Gibt mit Silbercyanid Succinylobernsteinsäurediäthylester (SCH.). Reagiert mit Natracetessigester unter Bildung von Diacetylbernsteinsäurediäthylester (SCH.). Gibt mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) (SCH.; BUCHKA, SPRAGUE, *B.* **22**, 2248).

Abkömmlinge der Thioacet-essigsäure $CH_3\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

$\beta.\beta$**-Bis-[äthylthio]-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-diäthylmercaptol** $C_{10}H_{20}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Äthylmercaptan in Gegenwart von Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* **32**, 2805; vgl. BAUMANN, *B.* **19**, 2810). — Kp_{37}: 137—138°; D_{15}^{15}: 1,0341; n_D^{15}: 1,5092 (P.). — Wird ziemlich schwer durch

kochende Natronlauge verseift; die dabei entstehende Bis-[äthylthio]-buttersäure konnte nicht isoliert werden, da sie äußerst leicht in Äthylmercaptan und β-Äthylthio-isocrotonsäure zerfällt (P.).

β.β-Bis-[äthylsulfon]-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von β β-Bis-[äthylthio]-buttersäureester (S. 666) mit $KMnO_4$ in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BAUMANN, *B.* **19**, 2810). — Nadeln (aus Wasser). F: 63° (B.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol und Äther (B.). Leicht löslich in Natronlauge (B.). — Bei kurzem Kochen mit Natronlauge erfolgt Spaltung in Äthylalkohol, Äthansulfinsäure und β-Äthylsulfon-isocrotonsäure (AUTENRIETH, *A.* **259**, 352).

β.β-Bis-[isoamylthio]-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-diisoamylmercaptol $C_{16}H_{32}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Isoamylmercaptan durch Kondensation mit HCl (POSNER, *B.* **34**, 2658). — Öl. — Liefert bei der Verseifung β-Isoamylthio-isocrotonsäure.

β.β-Bis-[isoamylsulfon]-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{32}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β β-Bis-[isoamylthio]-buttersäure-äthylester durch Oxydation mit $KMnO_4$ (P., *B.* **34**, 2658). — Wasserhelles Öl. — Liefert bei der Verseifung Isopentansulfinsäure.

β.β-Bis-[carboxymethylthio]-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_6S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff durch ein Gemisch aus Acetessigester und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **21**, 485). — Krystallpulver. F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Wird durch Erwärmen mit Natronlauge total zerlegt.

3. ***Butanalsäure, γ-Oxo-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-buttersäure, Succinaldehydsäure, β-Formyl-propionsäure, β-Aldehydo-propionsäure*** $C_4H_6O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Acetalylmalonsäure $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ für sich oder mit Wasser auf 180—190° (W. H. PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* **75**, 16). Man läßt auf Allylessigsäure in Tetrachlorkohlenstoff 10%iges Ozon einwirken und erwärmt das sirupöse Ozonid mit Wasser auf dem Wasserbade (HARRIES, ALEFELD, *B.* **42**, 162). Durch Kochen von Aconsäure (Syst. No. 2619) mit Wasser (VON UNGERN-STERNBERG, Dissertation [Königsberg 1904], vgl. ELLINGER, *B.* **37**, 1803; HARRIES, ALEFELD, *B.* **42**, 159; HA., HIMMELMANN, *B.* **42**, 166). — *Darst.* Durch 2-stündiges Erhitzen von Formylbernsteinsäurediäthylester mit 5 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 120—130° (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 353). — Farbloses, schwach aldehydartig-ranzig riechendes Öl, das im Äther-Kohlensäure-Gemisch fest wird, aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmilzt (HA., A.). Kp_{14}: 134—136° (HA., A.). Flüchtig mit Wasserdampf (HA., A.). D_4^{23}: 1,2568 (HA., A.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Benzol (HA., A.). n_α^{23}: 1,44571; n_D^{23}: 1,44873; n_γ^{23}: 1,45911 (HA., A.). — Geht bei mehrtägigem Stehen in die dimolekulare Modifikation (s. u.) über (HA., A.). Wird beim Stehen an der Luft oder bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydiert (P., SPR.; HA., A.). Reduziert sehr stark FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (P., SPR.; HA., A.), gibt mit fuchsinschwefliger Säure eine blaßrote Färbung (P., SPR.), zeigt die ANGELI-RIMINIsche Aldehydreaktion (Bd. I, S. 556) (HA., A.). Natriumamalgam reduziert zu Butyrolacton (P., SPR.). Beim Eindampfen mit verdünnter Natronlauge entsteht in kleiner Menge Terephthalsäure (P., SPR.).

Dimolekulare β-Aldehydo-propionsäure $C_8H_{12}O_6 = (C_4H_6O_3)_2$. *B.* Beim Stehen der monomeren β-Aldehydo-propionsäure (HARRIES, ALEFELD, *B.* **42**, 163; HA., HIMMELMANN, *B.* **42**, 166). Beim Erwärmen der Lösung, welche aus Glutaminsäure mit der äquimolekularen Menge Natriumhypochlorit in Wasser in der Kälte entsteht (LANGHELD, *B.* **42**, 393, 2371; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 147° (HA., A.). Siedet fast unzersetzt bei 234—236° (VON UNGERN-STERNBERG, Dissertation [Königsberg 1904], vgl. HA., A.). Siedet unter 14 mm Druck bei 134—136° unter Bildung der monomolekularen β-Aldehydo-propionsäure (HA., HI.). 1 Tl. löst sich in 20 Tln. Wasser von 15° (HA., A.); löslich in Eisessig (HA., HI.). — Ist gegen Luftsauerstoff (HA., A.) und andere Oxydationsmittel (v. U.-ST.) beständiger, als die monomere Verbindung. Die wäßr. Lösung reduziert stark FEHLINGsche Lösung (HA., A.). Gibt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazonphenylhydrazid der monomolekularen β-Aldehydo-propionsäure (HA., HI.).

γ.γ-Diäthoxy-buttersäure, Acetalylessigsäure $C_8H_{16}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 30-stündigem Kochen von β-Cyan-propionaldehyddiäthylacetal (S. 668) mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **39**, 892). —

Kaliumsalz. Amorphe, sehr hygroskopische Masse. Liefert bei der Elektrolyse Adipindialdehyd-bis-diäthylacetal neben kleineren Mengen Acroleindiäthylacetal.

Semicarbazon der β-Aldehydo-propionsäure $C_5H_9O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Prismen oder Nadeln (aus heißem Wasser). F: 177—178° (Zers.) (HARRIES, ALEFELD, *B.* **42**, 165).

γ.γ-Diäthoxy-buttersäure-äthylester, Acetalylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 12-stündiges Kochen des γ.γ-diäthoxybuttersauren Kaliums mit Äthyljodid in Alkohol (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **39**, 893). — Öl. Kp_{10}: 113—114° (korr.). Unlöslich in Wasser.

γ.γ-Dimethoxy-buttersäure-iminomethyläther $C_7H_{15}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Succindialdoxim durch Einw. von methylalkoholischem Chlorwasserstoff, neben Succinaldehydbisdimethylacetal (HARRIES, *B.* **34**, 1491). — Farbloses Öl. Kp_{7-8}: 67—68°; Kp_{20-21}: 82—83°. $D^{22,5}$: 1,075. — Besitzt basische Eigenschaften. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien stürmisch unter Verkohlung. — Hydrochlorid. Wird durch Chlorwasserstoff aus der ätherischen Lösung gefällt. Weißer krystallinischer, an der Luft schnell verharzender Körper.

Butanalnitril, γ-Oxo-butyronitril, β-Cyan-propionaldehyd $C_4H_5ON = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei 10-stündigem Kochen von 92 g β-Jod-propionaldehyd mit 184 g Alkohol und 67 g Silbercyanid (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 182). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 77°. D^{15}: 0,89. Sehr schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Äther und Chloroform.

γ.γ-Diäthoxy-butyronitril, β-Cyan-propionaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{15}O_2N = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von 10 Tln. β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit 4 Tln. Kaliumcyanid, gelöst in 16 Tln. Glycerin und 48 Tln. absolutem Alkohol, auf 115—120° unter Druck (WOHL, SCHÄFER, *B.* **34**, 1923; vgl. W., SCHÄ., THIELE, *B.* **38**, 4157). Aus 1 Mol.-Gew. β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal, 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und $^1/_{10}$ Mol.-Gew. Kaliumjodid in verdünntem Alkohol bei 85° (W., *B.* **39**, 1952). — Öl. Kp_{45}: 106° (W., SCHÄ.). Schwer löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Äther (W., SCHÄ.). — Bei der Verseifung mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge entsteht γ.γ-Diäthoxy-buttersäure (W., SCHWEITZER, *B.* **39**, 892).

Dichlor-γ-oximino-buttersäure-methylester, Dichlorsuccinaldoximsäure-methylester $C_5H_7O_3NCl_2 = HO \cdot N:CH \cdot C_2H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigung der Lösung von Chlormaleinaldehydsäure-oxim (S. 727) in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (HILL, ALLEN, *Am.* **19**, 667). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlorbrom-γ-oximino-buttersäure-methylester, Chlorbromsuccinaldoximsäure-methylester $C_5H_7O_3NClBr = HO \cdot N:CH \cdot C_2H_2ClBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigung der Lösung von Brommaleinaldoximsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (HILL, ALLEN, *Am.* **19**, 660). — Durchsichtige Prismen. F: 167—168°. Löslich in heißem Wasser. — Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

Dibrom-γ-oximino-buttersäure-methylester, Dibromsuccinaldoximsäure-methylester $C_5H_7O_3NBr_2 = HO \cdot N:CH \cdot C_2H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung der Brommaleinaldoximsäure mit Bromwasserstoff (HILL, ALLEN, *Am.* **19**, 660). — Prismen. F: 161—162°.

Tribrom-γ-oximino-buttersäure, Tribromsuccinaldoximsäure $C_4H_4O_3NBr_3 = HO \cdot N:CH \cdot C_2HBr_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmung von Brommaleinaldoximsäure in Chloroform mit Brom bei Ausschluß von Feuchtigkeit auf 75—80° (HILL, ALLEN, *Am.* **19**, 661). — Rechtwinklige Tafeln. F: 133—150° (Zers.). Trübt sich an der Luft. — Wird durch Wasser unter Bildung von Dibromacroleinoxim (Bd. I, S. 728) zersetzt.

4. ***Methylpropanalsäure, α-Oxo-propan-β-carbonsäure, Oxoisobuttersäure, α-Formyl-propionsäure, α-Aldehydo-propionsäure*** bezw. ***2-Methyl-propen-(1)-ol-(1)-säure-(3), α-Oxy-α-propylen-β-carbonsäure, α-[Oxymethylen]-propionsäure, β-Oxy-α-methyl-acrylsäure*** $C_4H_6O_3 = OHC \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. $HO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. (Vgl. S. 376, No. 4.)

Diäthylacetal, β.β-Diäthoxy-isobuttersäure $C_8H_{16}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das bei der Reaktion zwischen Orthoameisensäuretriäthylester, Zinkspänen und etwas überschüssigem α-Brom-propionsäureester bei 60—70° entstehende Produkt wird vorsichtig mit 10%iger Kalilauge verseift und mit Salzsäure zerlegt (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **38**, 334; *J. pr.* [2] **73**, 331). — Dicke Flüssigkeit. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Zersetzt

sich bei der Destillation unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Propionaldehyd, Alkohol und Kohlendioxyd. — $AgC_8H_{15}O_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich in wäßr. Lösung. Liefert mit Äthyljodid in absolutem Äther den zugehörigen Äthylester (s. u.).

β-Guanidino-α-methyl-acrylsäure $C_5H_9O_2N_3$ = $HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $(H_2N)_2C:N\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Höher schmelzende Form, trans-Form $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ (H_2N)_2C:N\cdot C\cdot H \end{matrix}$. *B.* Aus Natrium-α-Formyl-propionsäureäthylester (s. u) und Guanidin bei Gegenwart von Alkali (neben der cis-Form und 4-Oxy-2-amino-5-methyl-pyrimidin) (JOHNSON, CLAPP, *Am.* **32**, 138). — Schlecht entwickelte Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 329—332° unter heftigem Aufbrausen. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 0,08 Tle. — Geht bei Einw. von kalter 9%iger Natronlauge in 4-Oxy-2-amino-5-methyl-pyrimidin über. Bei Einw. von 2%iger Natronlauge bleibt sie unverändert (Unterschied von der cis-Form).

b) Niedriger schmelzende Form, cis-Form $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ H\cdot C\cdot N:C(NH_2)_2 \end{matrix}$. *B.* Siehe die trans-Form. — Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 319—320° unter geringer Zersetzung. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 0,84 Tle. — Wird schon durch 2%ige Natronlauge in 4-Oxy-2-amino-5-methyl-pyrimidin umgewandelt (J., C., *Am.* **32**, 140).

α-Formyl-propionsäure-äthylester $C_6H_{10}O_3$ = $OHC\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt ein Gemisch von Ameisensäureäthylester und Propionsäureäthylester zu mit absolutem Äther übergossenem Natriumäthylat, läßt mehrere Tage stehen und zersetzt die entstandene Natriumverbindung mit Wasser und Säure (WISLICENUS, *B.* **20**, 2934). — Flüssig. Kp: 160—162° (W.); Kp_{10}: 48—50° (MICHAEL, *B.* **38**, 44 Anm.). Leicht löslich in Ätzalkalien und Ammoniak, unlöslich in Soda (MI., *B.* **38**, 38). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (MI., *B.* **38**, 44 Anm.). Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 140° (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1051) oder mit Acetylchlorid (MI., MURPHY, *A.* **363**, 101) die Verbindung $CH_3\cdot CO_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Die Natriumverbindung (s. u.) liefert mit Guanidin und Alkali cis- und trans-β-Guanidino-α-methyl-acrylsäure (s. o.) und 4-Oxy-2-amino-5-methyl-pyrimidin (JOHNSON, CLAPP, *Am.* **32**, 130). Mit S-Äthyl-thioharnstoff entsteht 4-Oxy-2-äthylthio-5-methyl-pyrimidin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 591). Die Natriumverbindung reagiert mit Resorcin unter Bildung von α-Methyl-umbelliferon (Syst. No. 2511) (MI., *B.* **38**, 2099). Natrium-Formylpropionsäureester gibt mit p-Nitro-benzoylchlorid zwei diastereoisomere Verbindungen $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 938), je nachdem, ob die Reaktion in absolut ätherischer oder in wäßr., mit wenig Alkali versetzter, Lösung verläuft (WISLICENUS, WOLFF, *A.* **316**, 335). Aus α-Formyl-propionsäureester und Phenylisocyanat entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{15}O_4N$ (s. bei Phenylisocyanat, Syst. No. 1640) (MI., *B.* **38**, 44). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entstehen 4-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3562) und eine damit isomere Verbindung $C_{10}H_{10}ON_2$ vom Schmelzpunkt 124—126° (MI., *B.* **38**, 2105). Die Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung führt zu Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon (MI., *B.* **38**, 2103). — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive rötlichviolette Färbung (WI.). — Natriumverbindung. *B.* Durch Einw. von metallischem Natrium auf die ätherische Lösung des Esters (WI., WOLFF, *A.* **316**, 335). Weißes Pulver.

β.β-Diäthoxy-isobuttersäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_4$ = $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Orthoameisensäuretriäthylester und α-Brom-propionsäureester in Gegenwart von Zinkspänen (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **38**, 334; *J. pr.* [2] **73**, 331). Aus β.β-diäthoxy-isobuttersaurem Silber (s. o.) und C_2H_5I in absolutem Äther (TSCH.). — Siedet fast unzersetzt bei 210—215°. — Gibt bei der Einw. von verdünnter Salzsäure β-Äthoxy-α-methyl-acrylsäure-äthylester und nur sehr wenig α-Formyl-propionsäure-äthylester.

α-Formyl-propionsäure-äthylester-oxim, β-Oximino-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{11}O_3N$ = $HO\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Formyl-propionsäure-äthylester und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung beim Stehen (MICHAEL, *B.* **38**, 2104). — Öl. Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther.

4. Oxo-carbonsäuren $C_5H_8O_3$.

1. ***Pentanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-butan-α-carbonsäure, α-Oxo-n-valeriansäure, Butyrylameisensäure*** $C_5H_8O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Buttersäurechlorid mit Silbercyanid im geschlossenen Rohr und verseift das erhaltene Butyrylcyanid mit Salzsäure unter Eiskühlung (MORITZ, *Soc.* **39**, 16). Bei der Oxydation von Propylfumarsäure mit Kaliumpermanganat (FITTIG, DANNENBERG, *A.* **331**, 129). — *Darst.* Durch

Behandeln von α-Oximino-valeriansäureester (s. u.) mit Nitrosylsulfat in Ameisensäure entsteht der Butyrylameisensäureester, der sehr leicht zur freien Säure verseifbar ist (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1149; vgl. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1142). — Flüssig. Kp: 179° (FIT., D.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, löslich in Wasser (FIT., D.). — Zersetzt sich nicht beim Stehen (FIT., D.). Liefert mit Natriumamalgam α-Oxy-valeriansäure (FIT., D.). Gibt mit 75%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade β-Äthyl-γ-propyl-α-keto-butyrolacton-γ-carbonsäure $\begin{array}{l}OC\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CH_3\\ OC-O-C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{array}$ (FICHTER, *A.* 361, 391). — $AgC_5H_7O_3$. Nadeln (aus Wasser) (FIT., D.). — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Löslich in Wasser (FIT., D.). — $Ba(C_5H_7O_3)_2 + H_2O$. Blättchen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (FIT., D.).

Pentanoxim-(2)-säure-(1), α-Oximino-n-valeriansäure, α-Isonitroso-n-valeriansäure $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu Propylacetessigester alkoholische Natronlauge, fügt eine wäßr. Lösung von Natriumnitrit hinzu, säuert die Mischung mit Salpetersäure an, macht darauf mit Natronlauge alkalisch und überläßt das Gemisch 5—7 Tage sich selbst (FÜRTH, *B.* 16, 2180). Durch Verseifen des α-Oximino-valeriansäureäthylesters oder -isobutylesters (s. u.) mit 30%iger wäßr. Kalilauge (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1073; vgl. INGLIS, KNIGHT, *Soc.* 93, 1595). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung bei 140° (IN., KN.), bei 143—144° (F.). Sublimiert und schmilzt bei 145°, zersetzt sich bei 152° (155°, korr.) (LO.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroin und Wasser (F.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1426. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6{,}85\times10^{-4}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 9), $6{,}0\times10^{-4}$ (IN., KN.). — Zersetzt sich teilweise beim Erwärmen mit Wasser (IN., KN.). — $AgC_5H_8O_3N$. Weißer Niederschlag (F.). — $Ba(C_5H_8O_3N)_2$ (F.).

α-Oxo-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Bleikammerkrystallen auf den α-Oximino-valeriansäureäthylester (s. u.) in 85%iger Ameisensäure mit einer Ausbeute von 10—15% neben 80% freier Säure (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1149; vgl. BOUVEAULT, LO., *Bl.* [3] 31, 1145). Man verseift Äthyloxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure und verestert das Reaktionsprodukt mit Alkohol in konz. Schwefelsäure (FICHTER, WILLMANN, *B.* 37, 2386 Anm.). — Flüssig. Kp: 179—180° (FICH., WILL.); Kp_{10}: 72—75° (LO.). Ziemlich löslich in Wasser (LO.). Ist sehr leicht verseifbar (LO.).

α-Oximino-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylacetessigsäureäthylester bei Einw. von Bleikammerkrystallen in konz. Schwefelsäure bei 0°; Ausbeute 83% (LO., *Bl.* [3] 31, 1072; vgl. BOUVEAULT, LO., *Bl.* [3] 31, 1057). — F: 48°; Kp_{16}: 144—145° (LO.).

Semicarbazon des α-Oxo-n-valeriansäure-äthylesters $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Benzolhaltige Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Wird bei 110° benzolfrei und schmilzt dann bei 139—140° (korr.) (LO., *Bl.* [3] 31, 1150).

α-Oxo-n-valeriansäure-isobutylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Bleikammerkrystallen auf Propylacetessigsäure-isobutylester in konz. Schwefelsäure in beträchtlicher Menge, neben α-Oximino-valeriansäure-isobutylester (LO., *Bl.* [3] 31, 1073). Bei der Einw. von Bleikammerkrystallen auf den α-Oximino-valeriansäure-isobutylester (s. u.) in 85%iger Ameisensäure mit einer Ausbeute von 30% neben 40% freier Säure (LO., *Bl.* [3] 31, 1150). — Kp_{11}: 87—88°. D_4^0: 0,973.

α-Oximino-n-valeriansäure-isobutylester $C_9H_{17}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Propylacetessigsäureisobutylester bei der Einw. von Bleikammerkrystallen in konz. Schwefelsäure bei 0°, neben α-Oxo-valeriansäure-isobutylester; Ausbeute 75% (LO., *Bl.* [3] 31, 1072). — F: 16°. Kp_{15}: 152°.

Semicarbazon des α-Oxo-n-valeriansäure-isobutylesters $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Benzolhaltige Blättchen (aus Benzol + Petroläther). Wird bei 90° benzolfrei und schmilzt dann bei 137—138° (korr.). Löslich in siedendem verdünnten Alkohol (LO., *Bl.* [3] 31, 1151).

Pentanon-(2)-amid-(1), α-Oxo-n-valeriansäure-amid $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des α-Oxo-valeriansäure-nitrils (S. 671) (MORITZ, *Soc.* 39, 16). — F: 105—106°.

Pentanoxim-(2)-amid-(1), α-Oximino-n-valeriansäure-amid $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von α-Hydroxylamino-valeriansäurenitril mit konz. Schwefelsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 26, 1555). — Nädelchen (aus Äther

+ Ligroin). F: 131°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge α-Oximino-valeriansäure (S. 670).

Pentanon-(2)-nitril-(1), α-Oxo-n-valeriansäure-nitril $C_5H_7ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Buttersäurechlorid mit Silbercyanid (MORITZ, *Soc.* **39**, 16). — Kp: 133—137°.

2. ***Pentanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-butan-α-carbonsäure, β-Oxo-n-valeriansäure, Propionylessigsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Cyanessigsäureäthylester in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 970). In geringer Menge bei der Hydrolyse des β-Piperidino-β-äthyl-acrylsäureesters $C_5H_{10}N\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3038) durch eine ätherisch-alkoholische Pikrinsäurelösung (DUPONT, *C r.* **148**, 1524). — Flüssig. Kp: 191°; Kp_{17}: 91—92° (BL.). — Verbindet sich mit Natriumdisulfit (B.). Liefert mit Semicarbazid 3-Äthyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3563), mit Phenylhydrazin 3-Äthyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563) und mit einem Überschuß von Phenylhydrazin das Bis-[3-äthyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4138) (BL.). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot (BL.). — $Cu(C_7H_{11}O_3)_2$. Grüne Krystalle. F: 144—145° (D.).

Nitril $C_5H_7ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 1-Chlor-butanon-(2) und konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung (HENRY, *C.* **1900 I**, 1123; VAN REYMENANT, *C.* **1901 I**, 95). — Flüssig. Kp: 164—165° (H.), 164° (v. R.). D^9: 0,976 (v. R.). Unlöslich in Wasser (v. R.).

γ.δ-Dichlor-β-oxo-n-valeriansäure-äthylester, [α.β-Dichlor-propionyl]-essigsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt trocknes Acrolein mit trocknem Chlor und setzt den erhaltenen α.β-Dichlor-propionaldehyd mit Diazoessigester um (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2572). — Flüssigkeit von fadem, etwas süßlichem Geruch. $Kp_{0,2}$: 38°. Färbt sich allmählich gelb. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

3. ***Pentanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-butan-α-carbonsäure, γ-Oxo-n-valeriansäure, β-Acetyl-propionsäure, Lävulinsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Bildung.

Man setzt Zinkdimethyl mit Bernsteinäthylestersäurechlorid $ClOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in Benzol um und verseift den erhaltenen Lävulinsäureäthylester mit wäßr. Kalilauge (BLAISE, *C. r.* **128**, 185; *Bl.* [3] **21**, 647). — Lävulinsäure entsteht bei der Oxydation von Lävulinaldehyd mit Silberoxyd (HARRIES, *B.* **31**, 44). Beim Kochen des Lävulinaldehydsuperoxyds (Bd. I, S. 775) mit Wasser (HARRIES. *B.* **38**, 1195, 1201). Durch mehrstündiges Kochen der Penten-(2)-ol-(4)-säure-(5) bezw. des Nitrils dieser Säure mit verdünnter Salzsäure, wobei auch ein Oxylacton wahrscheinlich von der Formel $\underset{O\text{———————}CO}{CH_3\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2}$ (Syst. No 2506) auftritt, das durch längeres Kochen mit Salzsäure in Lävulinsäure übergeht (FITTIG, *B.* **29**, 2583; FITTIG, SCHAAK, *A.* **299**, 5, 42; FITTIG, LEPÈRE, *A.* **334**, 96; vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **333**, 207). Beim Kochen des Bromvalerolactons $\underset{O\text{—————}CO}{CH_2Br\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2459) mit Wasser, neben Oxyvalerolacton (Syst. No. 2506) (FITTIG, URBAN, *A.* **268**, 61, 64). Durch Einw. von Barytwasser bei Zimmertemperatur oder von siedendem Wasser auf das Lacton $\underset{O\text{———}CO}{CH_3\cdot C:CH\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2460) (WOLFF, *A.* **229**, 258, 263).

Aus Hexosen und Stoffen, die unter Bildung von Hexosen gespalten werden, durch Kochen mit verdünnten Säuren (vgl. WEHMER, TOLLENS, *A.* **243**, 314): so aus d-Glykose (v. GROTE, TOL., *A.* **206**, 229, 231; CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 2569), d-Mannose (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* **22**, 370), d-Galaktose (KENT, TOL., *A.* **227**, 228; CO., GU., *B.* **18**, 2906), d-Fructose (Lävulose) bezw. hydrolysiertem Inulin (v. GR., TOL., *A.* **175**, 195; CO., GU., *B.* **19**, 2569), d-Sorbose (SMITH, TOL., *B.* **33**, 1286), aus Milchzucker (RODEWALD, TOL., *A.* **206**, 232; CO., GU., *B.* **19**, 2575), Rohrzucker (v. GR., TOL., *A.* **175**, 183; v. GR., KEHRER, TOL., *A.* **206**, 209; CO., GU., *B.* **18**, 439), Raffinose (RISCHBIET, TOL., *A.* **232**, 193), aus Stärke (WEH., TOL., *A.* **243**, 320), linksdrehendem arabischem Gummi (BENTE, *B.* **9**, 1157), Inulin (v. GRO., TOL., *A.* **175**, 195: CO., GU., *B.* **19**, 2569), aus Carragheenmoos, Cellulose (Filtrier-

papier, Tannenholz) (BE., *B.* **8**, 416), Synanthrin (Lävulin) (DIECK, TOL., *A.* **198**, 240), aus Salicin (WEH., TOL., *A.* **243**, 321), aus Chondrin (WEH., TOL., *A.* **243**, 327); aus Nucleinsäuren verschiedener Herkunft, z. B. derjenigen aus Thymus (KOSSEL, NEUMANN, *B.* **27**, 2220), Pankreas (LEVENE, *H.* **43**, 200), Kuhmilchdrüse (MANDEL, LEV., *H.* **46**, 158), Rindermilz (INOUYE, *H.* **42**, 118; LEV., *H.* **43**, 200), Rinderniere (MAN., LEV., *H.* **47**, 142), Rinderhirn (LEV., *H.* **43**, 201), menschlicher Plazenta (KIKKŌJI, *H.* **53**, 412); aus der Schleimhaut des Dünndarmes vom Rinde (ARAKI, *H.* **38**, 100; IN., KOTAKE, *H.* **46**, 203), aus Stierhoden (IN., *H.* **42**, 119; LEV., *H.* **43**, 200), Störhoden (NOLL, *H.* **25**, 430), den Testikeln des Haifisches (MAN., LEV., *H.* **50**, 8), den Spermatozoen des Hamo (Muraenoesox cinereus) (IN., *H.* **42**, 120). — Bei der Bildung von Lävulinsäure aus Hexosen dürfte ω-Oxy-methylfurfurol

$$\begin{array}{c}HC\text{——}CH\\ HO\cdot CH_2\cdot \overset{..}{C}\cdot O\cdot \overset{..}{C}\cdot CHO\end{array}$$

als Zwischenprodukt anzunehmen sein (vgl. KIERMAYER, *Ch. Z.* **19**, 1003, sowie ferner ERLENMEYER jun., *J. pr.* [2] **71**, 382). Lävulinsäure entsteht auch aus ω-Oxy-methylfurfurol beim Erhitzen mit 10%iger wäßr. Oxalsäurelösung unter 3 Atmosphären Druck im Dampftopf (KIERMAYER, *Ch. Z.* **19**, 1004). — Lävulinsäure wurde bei der hydrolytischen Spaltung von Pseudomucin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten (OTORI, *H.* **42**, 456).

Beim Erwärmen des Lactons der Oxy-methyl-glutarsäure

$$\begin{array}{c}H_2C\text{——}CH_2\\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H\end{array}$$

(Syst. No. 2619) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BLOCK, KRECKELER, TOLLENS, *A.* **238**, 298). Aus Acetylbernsteinsäurediäthylester beim Kochen mit Barytwasser, neben geringen Mengen Essigsäure und Bernsteinsäure (CONRAD, *A.* **188**, 222), oder neben Lävulinsäureäthylester beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (Co., *B.* **11**, 2177). Bei der Oxydation von Dimethylaticonsäure $CH_2:C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit Kaliumpermanganatlösung in schwach alkalischer Lösung (FITTIG, SCHWÄRTZLIN, *A.* **331**, 104). Bei der Destillation von Oxallävulinsäure $HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 625). Der Äthylester entsteht beim Kochen von β.β-Diacetyl-propionsäure-äthylester mit alkoholischem Natriumäthylat (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 307).

Lävulinsäure entsteht bei der Oxydation von Allylaceton mit Kaliumpermanganat (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **33**, 1473). Sie wird bei der folgeweisen Oxydation von 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) zunächst mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromsäure und Schwefelsäure erhalten (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2129). Bei der Oxydation von Trimethyldehydrohexon

$$\begin{array}{c}HC\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_3C\cdot \overset{..}{C}-O-\dot{C}(CH_3)_2\end{array}$$

mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 190). Bei der folgeweisen Oxydation von Geraniol zuerst mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromsäure und Schwefelsäure (TIE., SEM., *B.* **28**, 2130); ebenso aus l-Linalool (TIE., SEM., *B.* **28**, 2130). Beim Erwärmen von Parakautschuk-ozonid mit Wasser (HARRIES, *B.* **38**, 1200). Beim Kochen von Guttapercha-ozonid mit Wasser (HARRIES, *B.* **38**, 3987).

Darstellung.

Man erwärmt 500 g Rohrzucker mit 1 l Wasser und 250 ccm roher konz. Salzsäure unter Erneuerung des verdampften Wassers solange auf dem Wasserbade, als sich Huminsubstanzen abscheiden. Man filtriert ab, dampft die Lösung ein, zieht den sirupösen Rückstand erschöpfend mit Äther aus und destilliert von der ätherischen Lösung das Lösungsmittel ab (CONRAD, *B.* **11**, 2178; vgl. FITTIG, WOLFF, *A.* **208**, 105; NEUGEBAUER, *A.* **227**, 99; SEISSL, *A.* **249**, 275). Die so erhaltene rohe Lävulinsäure reinigt man durch Destillation im Vakuum (KENT, TOLLENS, *A.* **227**, 229 Anm.). — Man erwärmt 3 kg Kartoffelstärke mit 3 l Salzsäure (D: 1,1) etwa 20 Stunden lang im siedenden Wasserbade, preßt die Lösung von den Huminsubstanzen ab, engt sie durch Erhitzen unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade ein und destilliert aus dem sirupösen Rückstand die Lävulinsäure im Vakuum ab (RISCHBIETH, *B.* **20**, 1774).

Physikalische Eigenschaften
(auch Allgemeines über Salzbildung).

Blättchen und Tafeln (CONRAD, *A.* **188**, 222, 223). Große glasglänzende Krystalle (H. ERDMANN, *A.* **254**, 187 Anm.). F: 31° (CONRAD, *A.* **188**, 223), 33,5° (v. GROTE, KEHRER, TOLLENS, *A.* **206**, 209). Flüchtigkeit im Vakuum über Kalk und über Schwefelsäure: BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [7] **11**, 66. Die reine Säure destilliert bei raschem Erhitzen großenteils unzersetzt bei 245—246° (WOLFF, *A.* **229**, 251 Anm.; vgl. BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 127); Kp_{15}: 148—149° (MICHAEL, *J. pr.* [2] **44**, 114); Kp_{14}: 154° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 127). — D_4^4 (in überschmolzenem Zustande): 1,153; D_{15}^{15} (in überschmolzenem Zustande): 1,143; D_{30}^{30} (in überschmolzenem Zustande): 1,1395 (PERKIN, *Soc.* **61**, 838). D_{15}^{15}: 1,135 (CONRAD,

B. 11, 2178). D_4^{17}: 1,1425 (BRÜHL, J. pr. [2] 50, 141). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Co., A. 188, 223). Lösungswärme: TANATAR, Ж. 23, 244; A. 273, 52. Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, Ph. Ch. 54, 678. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: ROBERTSON, Soc. 83, 1428. — n_α^{17}: 1,44050; n_D^{17}: 1,44289; n_γ^{17}: 1,45330 (BRÜHL, J. pr. [2] 50, 141). n_D^{18}: 1,4449 (KITTLER; vgl. CONRAD, B. 11, 2179). Refraktion und Dispersion: EIJKMAN, R. 12, 285; BRÜHL, J. pr. [2] 50, 144. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 577,1 Calorien, bei konstantem Druck: 577,4 Calorien (BERTHELOT, ANDRÉ, C. r. 124, 645). — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 838. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,55 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 193). Lävulinsäure verhält sich beim Titrieren in Gegenwart von Phenolphthalein und Poirrier-Blau wie eine einbasische Säure (ASTRUC, MURCO, C. r. 131, 944). Über das Verhalten beim Titrieren in Gegenwart von Methylorange vgl. AST., MU., C. r. 131, 945. Neutralisationswärme: TANATAR, Ж. 23, 244; A. 273, 52.

Chemisches Verhalten.

Lävulinsäure gibt bei der Belichtung in wäßr. Lösung Propionsäure und Ameisensäure (?), in absolut-alkoholischer Lösung γ-Valerolacton $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 2459), wobei der Äthylalkohol zu Acetaldehyd oxydiert wird (CIAMICIAN, SILBER, B. 40, 2417; R. A. L. [5] 16 I, 836). Destilliert man Lävulinsäure langsam unter gewöhnlichem Druck, so entstehen neben wenig Essigsäure und anderen Produkten unter Abspaltung von Wasser die beiden Lactone $\begin{matrix}H_2C—CH\\OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}HC═CH\\OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 2460) (WOLFF, A. 229, 250; vgl. THIELE, A. 319, 145; TH., TISCHBEIN, LOSSOW, A. 319, 180). Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 688. Bei der Elektrolyse des lävulinsauren Kaliums in wäßr. Lösung entstehen unter Entw. von Kohlenoxyd reichliche Mengen Octandion-(2.7) (Bd. I, S. 795) und Essigsäure (HOFER, B. 33, 651). — Bei der Oxydation von Lävulinsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen Kohlensäure und Essigsäure (TOLLENS, A. 206, 260). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure erhält man CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Blausäure, wahrscheinlich auch Ameisensäure (TOLLENS, A. 206, 262). — Lävulinsäure liefert mit Jodjodkaliumlösung und Natronlauge in der Kälte Jodoform (TOLLENS, B. 14, 1950). Beim Kochen von Lävulinsäure mit wäßriger Jodsäurelösung entsteht Dijod-β-acetyl-acrylsäure (S. 734) (ANGELI, CHIUSSI, B. 25, 2205). — Lävulinsäure gibt beim Leiten ihrer Dämpfe mit Wasserstoff über feinverteiltes Nickel bei 250° γ-Valerolacton (SABATIER, MAILHE, A. ch. [8] 16, 77). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° und dann auf 200° n-Valeriansäure, neben einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen (KEHRER, TOLLENS, A. 206, 236). Gibt mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung n-Valeriansäure, in alkalischer Lösung γ-oxy-valeriansaures Natrium, das bei der Zerlegung mit Schwefelsäure in γ-Valerolacton übergeht (FITTIG, WOLFF, A. 208, 106). — Setzt man Lävulinsäure mit Phosphorpentachlorid um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Chlorlävulinsäure (S. 676) (SEISSL, A. 249, 278). Lävulinsäure gibt mit Brom in konz. Salzsäure einige Grad unter Null β-Brom-lävulinsäure (S. 676) (WOLFF, B. 20, 425; A. 264, 233), mit Brom in Äther (HELL, KEHRER, B. 17, 1981) oder in Chloroform β.δ-Dibrom-lävulinsäure (S. 677) und Tribromlävulinsäure (S. 677) (WOLFF, A. 229, 266 Anm.; 264, 233 Anm.). — Einw. von salpetriger Säure auf mehrfach und frisch destillierte Lävulinsäure: HANTZSCH, WOHLBRÜCK, B. 20, 1323. Lävulinsäure gibt mit Hydroxylamin γ-Oximino-valeriansäure (S. 674) (MÜLLER, B. 16, 1618). — Bei der Destillation von Lävulinsäure mit „Phosphortrisulfid" entsteht neben Thiotenol und anderen Produkten α-Methyl-thiophen $\begin{matrix}HC—CH\\HC\cdot S\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 2364) (KUES, PAAL, B. 19, 556). Bei der Destillation von Lävulinsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht Thiotenol $\begin{matrix}HC—CH\\HO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 2460) (KUES, PAAL, B. 19, 555).

Einw. von Formaldehydlösung auf Lävulinsäure in Gegenwart von Bariumhydroxyd: RAVE, TOLLENS, A. 276, 69. Lävulinsäure gibt mit Isobutyraldehyd in Gegenwart von verdünnter Natronlauge δ-Isobutyliden-lävulinsäure $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (MEINGAST, M. 26, 268); mit Benzaldehyd beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat (H. ERDMANN, B. 18, 3441; A. 254, 187) oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von Mineralsäuren (H. ERD., A. 258, 133) β-Benzal-lävulinsäure $C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, in Gegenwart von wäßr. Natronlauge δ-Benzal-lävulinsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (ERLENMEYER jun., B. 23, 74; 37, 1320; H. ERDMANN, A. 258, 128); mit Zimtaldehyd in

Gegenwart von Pyridin δ-Cinnamal-lävulinsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (RUPE, SPEISER, *B.* **38**, 1116). — Mit Kaliumcyanid in wenig Wasser entsteht das γ-Cyan-γ-valerolacton $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CN \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (BLOCK, KRECKELER, TOLLENS, *A.* **238**, 298). Mit Essigsäureanhydrid bei 100° im geschlossenen Rohr (BREDT, *A.* **236**, 228) oder in Gegenwart von etwas Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht „Acetyllävulinsäure" $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2506) (BREDT, *A.* **256**, 321; THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 184 Anm.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200—225° entsteht die Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C—C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (MAGNANINI, *G.* **18**, 116; **19**, 277; *B.* **21**, 1523). Bei der Reaktion zwischen Lävulinsäure und Acetylchlorid unter Kühlung entsteht Chlorvalerolacton $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CCl\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2459) (BREDT, *A.* **256**, 334). Lävulinsaures Silber liefert mit Acetylchlorid in Äther bei 0° „Acetyllävulinsäure" (BREDT, *A.* **256**, 338). — Unterwirft man ein Gemisch von Lävulinsäure und Nitrobenzol in alkoholischer Schwefelsäure der elektrolytischen Reduktion, so erhält man 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5) $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3179) neben Anilin und Valeriansäure (EMMERT, *B.* **40**, 913). Lävulinsäure gibt mit Phenylisocyanat ein krystallinisches Additionsprodukt $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (?), das durch Wasser, Alkohol, Ammoniak u. dgl. unter Rückbildung von Lävulinsäure zersetzt wird (DIECKMANN, BREEST, *B.* **39**, 3054). Liefert in Wasser mit essigsaurem Phenylhydrazin das Phenylhydrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E. FISCHER, *A.* **236**, 146).

Analytisches.

Lävulinsäure gibt mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge eine Rotfärbung, die auf Zusatz von Essigsäure in Himbeerrot übergeht (KOSSEL, NEUMANN, *B.* **27**, 2220).

Zum Nachweis der Lävulinsäure eignen sich ihr Silbersalz (v. GROTE, TOLLENS, *A.* **175**, 190; v. GR., KEHRER, TOL., *A.* **206**, 217), ihr Semicarbazon (v. PECHMANN, *B.* **33**, 3337), ihr Phenylhydrazon (F: 108°) (FITTIG, *A.* **299**, 44) und die β.δ-Dibrom-lävulinsäure (WOLFF, *A.* **229**, 266 Anm.).

Mikrochemischer Nachweis der Lävulinsäure: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1155.

Versuch einer jodometrischen Titration von Lävulinsäure, gegründet auf die Abspaltbarkeit des Methyls als Jodoform: SAVARÈ, *G.* **36** II, 345.

Salze der Lävulinsäure.

$NaC_5H_7O_3$. Zerfließliche Nadeln (aus absolutem Alkohol) (v. GROTE, KEHRER, TOLLENS, *A.* **206**, 218). — $KC_5H_7O_3$. Zerfließliche Nadeln (v. GR., TOL., *A.* 175, 189). — $Cu(C_5H_7O_3)_2$ (NOELDECKE, *A.* **149**, 231). Blaugrüne Nadeln oder Prismen (v. GR., K., TOL., *A.* **206**, 219). — $AgC_5H_7O_3$ (NOE., *A.* **149**, 231). Blättchen und Tafeln (aus Wasser) (v. GR., TOL., *A.* **175**, 190; CONRAD, *B.* **11**, 2179; v. GR., K., TOL., *A.* **206**, 217). Löslich in etwa 150 Tln. Wasser bei 17° (v. GR., TOL., *A.* 175, 190). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 14—15° 0,6 g Salz (FURCHT, LIEBEN, *M.* **30**, 602). Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz ohne Färbung und ist in dieser Lösung beständig. Beim Kochen der wäßr. Lösung zersetzt es sich allmählich unter Bildung von Silber, Lävulinsäure, Kohlensäure und wahrscheinlich Diacetyl, während der unzersetzte Teil des Salzes eine gelbe Farbe annimmt (FU., LI., *M.* **30**, 555; *Bl.* [4] **5**, 1069). — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$ (v. GR., TOL., *A.* 175, 188; CO., *B.* **11**, 2179; v. GR., K., TOL., *A.* **206**, 216). Nadeln. Sehr löslich in Wasser (v. GR., TOL.). — $Sr(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (BLOCK, TOL., *A.* **238**, 302). — $Ba(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BL., TOL., *A.* **238**, 301). — $Zn(C_5H_7O_3)_2$ (bei 97° bezw. 100° getrocknet) (NOELDECKE, *A.* **149**, 230; v. GR., TOL., *A.* **175**, 188; CO., *A.* **188**, 224). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in absolutem Alkohol (v. GR., TOL.). — $Hg(C_5H_7O_3)_2$. Blättchen. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, *B.* **33**, 1011. Bei der Einw. von Kaliumjodid auf die wäßr. Lösung scheidet sich Jodquecksilber ab (L.). Natronlauge fällt aus der wäßr. Lösung Quecksilberoxyd, das sich bei Zusatz von überschüssiger Natronlauge unter Bildung von Quecksilberlävulinsäure löst.

Funktionelle Derivate der Lävulinsäure.

Pentanoxim-(4)-säure-(1), γ-Oximino-n-valeriansäure, γ-Isonitroso-n-valeriansäure, Lävulinsäure-oxim $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulin-

säure und Hydroxylamin (MÜLLER, *B.* **16**, 1618). — *Darst.* Man löst 50 g salzsaures Hydroxylamin und 83 g Lävulinsäure in wenig Wasser, gießt dazu eine heiße, gesättigte Lösung von 38 g Soda und kühlt ab, wobei sich die Isonitrosovaleriansäure ausscheidet (RISCHBIETH, *B.* **20**, 2670). — Säulen (aus Wasser). F: 95—96° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und Äther (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 2,303 $\times 10^{-5}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 23). — Wird beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydiert (R.). Wird von Natriumamalgam nicht verändert (M.). Gibt bei der Einw. von Zinn und Salzsäure Lävulinsäure (M.). Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab (M.). Leitet man Chlorwasserstoff über Isonitrosovaleriansäure, so schmilzt diese unter reichlicher Absorption des Gases; beim Erwärmen der Schmelze tritt plötzlich Zersetzung unter Bildung von Stickstoff ein (R.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Bernsteinsäure-mono-[methyl-amid] $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (BREDT, BOEDDINGHAUS, *A.* **251**, 319; **252**, 350). Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf etwa 150° unter Gasentwicklung und Bildung von Bernsteinsäure (R.). — $AgC_5H_8O_3N$ (M.). — $Ba(C_5H_8O_3N)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch (M.).

γ-[Acetyloximino]-n-valeriansäure $C_7H_{11}O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Oximino-n-valeriansäure und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (DOLLFUS, *B.* **25**, 1930). — Krystalle. F: 74—75°.

Lävulinsäure-semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 649; PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **91**, 827). Aus lävulinsaurem Natrium und salzsaurem Semicarbazid in Wasser (v. PECHMANN, *B.* **33**, 3338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184° (v. P.), 187° (Zers.) (B.), ca. 188° (Zers.) (PERK., SI.). — Bei der trocknen Destillation entsteht 3-Methyl-pyridazinon $N{<}{C(CH_3)\cdot CH_2 \atop NH\text{——}CO}{>}CH_2$ (Syst. No. 3563) (v. P.).

Lävulinsäuremethylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus lävulinsaurem Silber und Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (v. GROTE, KEHRER, TOLLENS, *A.* **206**, 220). — Flüssig. Kp_{743}: 191—191,5°. D_0^0: 1,0684; D_{20}^{20}: 1,0519. n_D^{15}: 1,4240.

Lävulinsäureäthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Lävulinsäure und Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (CONRAD, *A.* **188**, 225) oder mittels Chlorwasserstoffs (v. GR., K., TOL., *A.* **206**, 221). Aus lävulinsaurem Silber und Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (MICHAEL, *J. pr.* [2] **44**, 114). Weitere Bildungen s. bei Lävulinsäure (S. 671 f.). — Flüssig. Kp_{756}: 205,2° (korr.) (v. GR., K., TOL.); Kp_{22}: 103—104° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 649). D_0^0: 1,0325; D_{20}^{20}: 1,0156 (v. GR., K., TOL.). Leicht löslich in Wasser (M., *J. pr.* [2] **44**, 114). n_D^{15}: 1,4234 (v. GR., K., TOL.). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 493. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Absorbiert nicht elektrische Schwingungen (DR., *B.* **30**, 950). — Geschwindigkeit der Bildung des Natriumdisulfit-Additionsproduktes: STEW., *Soc.* **87**, 186. Gibt mit Hydroxylamin ein Oxim (s. u.) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **44**, 116); Geschwindigkeit der Bildung des Oxims: STEW., *Soc.* **87**, 410. Liefert bei der Einw. alkoholischer Natriumäthylatlösung neben viel lävulinsaurem Natrium eine Säure $C_{10}H_{12}O_4$ (s. Syst. No. 968) und ihren Äthylester (DUDEN, FREYDAG, *B.* **36**, 944). Einw. von Natriumalkoholat und Methyljodid: MONTEMARTINI, *G.* **27** II, 176. Lävulinsäureester reagiert mit Blausäure in wäßr. Lösung unter Bildung von γ-Cyan-γ-valerolacton (ULTÉE, *R.* **28**, 22). Läßt sich durch Methylmagnesiumhaloid je nach den Reaktionsbedingungen in Isocaprolacton $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2459) (JONES, TATTERSALL, *Soc.* **85**, 1692) oder in 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5) (HENRY, *C. r.* **143**, 496) überführen. Liefert mit Bromessigester und Zink neben einer öligen Säure die Verbindung $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \quad CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (DU., FR., *B.* **36**, 953).

γ-Oximino-n-valeriansäure-äthylester, Lävulinsäure-äthylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester, salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd in Wasser (MICHAEL, *J. pr.* [2] **44**, 116). — Nadeln (aus Ligroin). F: 38—39°. Wenig löslich in kaltem Ligroin.

Lävulinsäure-äthylester-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schmelzpunkt des aus käuflicher Lävulinsäure bereiteten Präparates: 150°, des aus synthetischer Lävulinsäure hergestellten Präparates: 136° (MONTEMARTINI, *G.* **27** II, 176).

Lävulinsäurepropylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus lävulinsaurem Silber und Propyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (v. GR., K., TOL., *A.* **206**, 222). — Flüssig. Kp: 215—216°. D_0^0: 1,0103; D_{20}^{20}: 0,9937. n_D^{15}: 1,4270.

$\gamma.\gamma$-**Diäthoxy-n-valeriansäure-propylester, Lävulinsäure-propylester-diäthylacetal** $C_{12}H_{24}O_4 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Formiminoäthyläther auf Lävulinsäurepropylester in der Kälte bei Gegenwart von absolutem Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1213). — Flüssig. Kp_{15}: 115—120°.

Pentanon-(4)-amid-(1), Lävulinsäureamid $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ OC\cdot O\cdot C(NH_2)\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ OC\cdot NH\cdot C(OH)\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf das Lacton $\begin{matrix}H_2C—CH\\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (WOLFF, *A.* **229**, 260). Aus Lävulinsäureäthylester und konz. alkoholischem Ammoniak bei 100° (W.). — Sechsseitige Täfelchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bei 107—108° unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff. Wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumcarbonat unverändert gefällt. — Wird durch Natronlauge oder verdünnte Salzsäure in Ammoniak und Lävulinsäure gespalten.

Lävulinsäurehydrazid $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Lävulinsäureäthylester in 1 Tl. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 522). — Prismen. F: 82°. — Zerfällt beim Erhitzen in 3-Methyl-pyridazinon (Syst. No. 3563) und Wasser.

Substitutionsprodukte der Lävulinsäure.

Äthylester der 3-Chlor-pentanon-(4)-säure-(1), β**-Chlor-lävulinsäure-äthylester** $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2286). — Flüssig. Kp: 225—230°. D_{15}^{11}: 1,196 (C., G., *B.* 17, 2287). — Liefert mit Natriummalonester den Acetonyl-carboxy-bernsteinsäure-triäthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 310; vgl. C., G., *B.* **19**, 43).

x-Chlor-pentanon-(4)-säure-(1), x-Chlor-lävulinsäure $C_5H_7O_3Cl = C_4H_6OCl\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Lävulinsäure mit Phosphorpentachlorid und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (SEISSL, *A.* **249**, 282). Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäure (S.). — Hellgelbes Öl. Nicht flüchtig.

3.5-Dichlor-pentanon-(4)-säure-(1), $\beta.\delta$**-Dichlor-lävulinsäure** $C_5H_6O_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäure (SEISSL, *A.* **249**, 290). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Lävulinsäure in konz. Salzsäure bei 40° (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 192). — Krystalle. F: 77° (S.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 1.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $\begin{matrix}CCl\cdot CO\\ CH\cdot CO\end{matrix}\!>\!CHCl$ (W., R.).

2.2.3.3.5.5-Hexachlor-pentanon-(4)-amid-(1), $\alpha.\alpha.\beta.\beta.\delta.\delta$**-Hexachlor-lävulinsäureamid** $C_5H_3O_2NCl_6 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CCl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hexachlorcyclopentandion-(1.3) $\begin{matrix}CCl_2\cdot CO\\ CCl_2\cdot CO\end{matrix}\!>\!CCl_2$ in Benzol durch Einleiten von Ammoniak unter Abkühlen (ZINCKE, ROHDE, *A.* **299**, 380). — Nadeln oder kleine rhomboedrische Krystalle (aus heißem Wasser oder Benzol). Prismen (aus Salpetersäure). F: 155—156°. — Gibt in heißer Essigsäurelösung mit Zinnchlorür das Amid $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl{:}CCl\cdot CO\cdot NH_2$.

2-Brom-pentanon-(4)-säure-(1), α**-Brom-lävulinsäure** $C_5H_7O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Neben $\beta.\delta$-Dibrom-lävulinsäure beim Erhitzen von 1 Tl. β-Acetyl-acrylsäure mit 6 Tln. einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° (WOLFF, *A.* **264**, 257). — Täfelchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Wasser α-Oxy-lävulinsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

3-Brom-pentanon-(4)-säure-(1), β**-Brom-lävulinsäure** $C_5H_7O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf Dibromvalerolacton $\begin{matrix}H_2C—CHBr\\ OC\cdot O\cdot CBr\cdot CH_3\end{matrix}$ (WOLFF, *A.* **229**, 268). Beim Eintröpfeln von 4 Tln. Brom in eine eiskalte Lösung von 3 Tln. Lävulinsäure in 12 Tln. konz. Salzsäure (W., *B.* **20**, 425; *A.* **264**, 233). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). Krystallisiert monoklin-prismatisch (BURWELL, *Z. Kr.* **19**, 442; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 389). F: 59°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, etwas schwieriger in

kaltem Schwefelkohlenstoff (W., *A.* **229**, 268). — Liefert mit Sodalösung β-Acetyl-acrylsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ und β-Oxy-lävulinsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (W., *B.* **20**, 426; *A.* **264**, 234). Gibt mit Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 110—120° Tetramethylpyrazin $N\!<\!\begin{smallmatrix}C(CH_3):C(CH_3)\\C(CH_3)\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!N$ (W., *B.* **20**, 428). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf höchstens 100° 2.3-Dimethyl-indol $C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\NH\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot CH_3$ (W., *B.* **20**, 429; **21**, 123).

Äthylester $C_7H_{11}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. WOLFF, *B.* **20**, 427 Anm.). *B.* Beim Eintragen von 16 g Brom in eine abgekühlte Lösung von 14,4 g Lävulinsäureäthylester in 25 ccm Äther (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **17**, 2285). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 240° (C., G.). D^{15}: 1,439 (C., G.). — Gibt beim Kochen mit Wasser β-Brom-lävulinsäure, β-Acetyl-acrylsäure und β-Oxy-lävulinsäure neben CO_2 (W., *B.* **20**, 427 Anm.). Liefert mit Natriummalonester α-Acetonyl-α'-carboxy-bernsteinsäure-triäthylester (C., G.; EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 310).

2.3-Dibrom-pentanon-(4)-säure-(1), α.β-Dibrom-lävulinsäure $C_5H_6O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Acetyl-acrylsäure in Chloroform durch Brom bei 0° (WOLFF, *A.* **264**, 254). — Nädelchen (aus Schwefelkohlenstoff + Benzol). F: 108°. Schwer löslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol, Äther und in heißem Benzol.

3.5-Dibrom-pentanon-(4)-säure-(1), β.δ-Dibrom-lävulinsäure $C_5H_6O_3Br_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WOLFF, *B.* **26**, 2216. — *B.* Aus Lävulinsäure und Brom in Äther (HELL, KEHRER, *B.* **17**, 1981) oder neben Tribromlävulinsäure in Chloroform (WOLFF, *A.* **229**, 266 Anm.). Man reduziert Dibromacetylacrylsäure $CH_3\cdot CO\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung und behandelt das Reaktionsprodukt in Chloroform mit Brom (CIAMICIAN, ANGELI, *B.* **24**, 1347). — Monoklin prismatische (LINCK, *A.* **260**, 83; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 389) Krystalle (aus Ligroin + Äther). F: 114—115° (W., *A.* **229**, 266 Anm). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Wasser, Chloroform, Benzol, spurenweise löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther (H., K.). — Bei der Einw. von konz. Salpetersäure entstehen zunächst Dibromdinitromethan und Brombernsteinsäure, dann Fumarsäure und Oxalsäure (W., *B.* **26**, 2217). β.δ-Dibromlävulinsäure gibt bei längerem Kochen mit Wasser Glyoxylpropionsäure $OHC\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und wenig Diacetyl, das etwas reichlicher bei der Destillation der Dibromlävulinsäure mit verdünnter Schwefelsäure entsteht (W., *A.* **260**, 89). Gibt mit konz. Schwefelsäure oder einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Nordhäuser Schwefelsäure auf dem Wasserbade vorzugsweise 1.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $\begin{smallmatrix}CBr\cdot CO\\ \vdots\\ CH\cdot CO\end{smallmatrix}\!>\!CHBr$, mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure (D^{30}: 1,96) und Nordhäuser Schwefelsäure im Wasserbade hauptsächlich 4.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\ \vdots\\ CH\cdot CO\end{smallmatrix}\!>\!CBr_2$ (W., RÜDEL, *A.* **294**, 188). Gibt bei $^1/_2$-stündigem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade β.δ-Dibrom-lävulinsäure-anhydrid (s. u.), bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid ein Produkt (Acetyldibromlävulinsäure?), das beim Erhitzen auf 160—170° neben harzigen Produkten geringe Mengen einer bei 87° schmelzenden Verbindung $C_5H_3O_2Br_3$ liefert (W., R., *A.* **294**, 204).

Anhydrid $C_{10}H_{10}O_5Br_4 = (CH_2Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO)_2O$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Tl. β.δ-Dibrom-lävulinsäure mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid im Wasserbade (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 204). — Nadeln (aus Benzol). F: 138°. Sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Wasser.

5.5.5-Trichlor-2.3-dibrom-pentanon-(4)-säure-(1), δ.δ.δ-Trichlor-α.β-dibrom-lävulinsäure $C_5H_3O_3Cl_3Br_2 = CCl_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Trichloracetylacrylsäure $CCl_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ in Chloroform durch Brom in der Wärme (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* **223**, 188). — Krystalle (aus Chloroform). F: 97,5°. Sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in Chloroform und Mesoweinsäure.

x.x.x-Tribrom-pentanon-(4)-säure-(1), x.x.x-Tribrom-lävulinsäure $C_5H_5O_3Br_3 = C_4H_4OBr_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure in Chloroform mit Brom, neben β.δ-Dibrom-lävulinsäure (WOLFF, *A.* **229**, 266 Anm.). — Prismen. F: 81,5—82°. In Lösungsmitteln viel leichter löslich als β.δ-Dibromlävulinsäure. — Gibt an Alkalien sofort alles Brom ab.

Derivate der Thiolävulinsäure $CH_3\cdot CS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

γ.γ-Bis-äthylthio-n-valeriansäure, Lävulinsäure-diäthylmercaptol $C_9H_{18}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Lävulinsäure und Äthylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2809). — Öl.

γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure $C_9H_{18}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der γ.γ-Bis-äthylthio-n-valeriansäure mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure, neben einer indifferenten, bei 90—91° schmelzenden Verbindung (POSNER, *B.* **32**, 2809). Durch Verseifen des γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure-äthylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (P.). — Anisotrope Tafeln (aus Alkohol). F: 140°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Äther und heißem Alkohol. — $Ba(C_9H_{17}O_6S_2)_2 + 4H_2O$. Sintert bei 150°.

γ.γ-Bis-isoamylthio-n-valeriansäure, Lävulinsäure-diisoamylmercaptol $C_{15}H_{30}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und Isoamylmercaptan in essigsaurer Lösung mittels Chlorwasserstoffs (P., *B.* **34**, 2651). Beim Kochen des γ.γ-Bis-isoamylthio-n-valeriansäure-äthylesters (s. u.) mit verdünnter Natronlauge (P., *B.* **34**, 2654). — Öl. — $Ba(C_{15}H_{29}O_2S_2)_2$. Schwer löslich.

γ.γ-Bis-isoamylsulfon-n-valeriansäure $C_{15}H_{30}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der γ.γ-Bis-isoamylthio-n-valeriansäure mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 2651). Beim Kochen des γ.γ-Bis-isoamylsulfon-n-valeriansäure-äthylesters (s. u.) mit verdünnter Natronlauge (P., *B.* **34**, 2654). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 98—100°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. — $Ba(C_{15}H_{29}O_6S_2)_2$. Schwer löslich.

γ.γ-Bis-[carboxymethylthio]-n-valeriansäure, Lävulinsäure-bis-[carboxymethyl]-mercaptol $C_9H_{14}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff durch ein Gemisch aus Lävulinsäure und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **21**, 485). — Nadeln (aus Wasser). F: 153—154°. Beständig gegen Alkalien.

γ.γ-Bis-äthylthio-n-valeriansäure-äthylester, Lävulinsäure-äthylester-diäthylmercaptol $C_{11}H_{22}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester und Äthylmercaptan mittels Chlorwasserstoffs (POSNER, *B.* **32**, 2809). — Öl.

γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure-äthylester $C_{11}H_{22}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizieren der γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (P., *B.* **32**, 2809). Aus γ.γ-Bis-äthylthio-n-valeriansäure-äthylester mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure (P.). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 96—96,5°. — Wird durch kochende Natronlauge leicht zur γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure verseift.

γ.γ-Bis-isoamylthio-n-valeriansäure-äthylester, Lävulinsäure-äthylester-diisoamylmercaptol $C_{17}H_{34}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester und Isoamylmercaptan mittels Chlorwasserstoffs (P., *B.* **34**, 2654). — Öl. — Gibt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge γ.γ-Bis-isoamylthio-n-valeriansäure.

γ.γ-Bis-isoamylsulfon-n-valeriansäure-äthylester $C_{17}H_{34}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des γ.γ-Bis-isoamylthio-n-valeriansäure-äthylesters mit Kaliumpermangant und verdünnter Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 2654). — Krystalle (aus Alkohol). F: 46°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge γ.γ-Bis-isoamylsulfon-n-valeriansäure.

4. ***Pentanal-(5)-säure-(1), δ-Oxo-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-n-valeriansäure, Glutaraldehydsäure*** $C_5H_8O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [Diäthoxypropyl]-malonsäure-diäthylester $(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ mit Wasser auf 180—190° (ELLINGER, *B.* **38**, 2886). Beim Kochen des Cyclopenten-ozonids mit Wasser, neben anderen Produkten (HARRIES, TANK, *B.* **41**, 1704). — Dickes Öl. Kp_9: 136° bis 138°; Kp_{10}: 139—140,5°; Kp_{760}: 240° (H., T.). $D_4^{18,5}$: 1,1657 (H., T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. $n_\alpha^{18,5}$: 1,44774; $n_D^{18,5}$: 1,44973; $n_\gamma^{18,5}$: 1,46078 (H., T.). Dielektrizitätskonstante: H., T., *B.* **41**, 1707. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLINGsche Lösung in der Wärme (H., T.). Wird durch Natronlauge verharzt (H., T.). Oxydiert sich an der Luft zu Glutarsäure (H., T.).

Semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Prismen (aus heißem Wasser). F: 165—166° (H., T., *B.* **41**, 1708.

5. ***2-Methyl-butanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-butan-β-carbonsäure, α-Acetyl-propionsäure, β-Oxo-α-methyl-buttersäure, α-Methyl-acetessigsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B* Der Methylester entsteht aus Natrium-Acetessigsäuremethylester und CH_3I in der Hitze (BRANDES, *Z.* **1866**, 458). Analog entsteht der Äthyl-

ester aus Natrium-Acetessigsäure-äthylester und CH_3I bei 160—170° (GEUTHER, *Z.* **1866**, 7; *J.* **1866**, 303). Man erhält die freie Säure, wenn man den Äthylester mit etwas mehr als einem Mol.-Gew. KOH in $2^1/_2$%iger wäßr. Lösung 24 Stunden stehen läßt und dann die Lösung mit Schwefelsäure stark ansäuert (CERESOLE, *B.* **15**, 1871). Man verseift das aus 3-Chlor-butanon und Kaliumcyanid darstellbare α-Acetyl-propionitril (S. 680) mit konz. Salzsäure (VAN REYMENANT, *C.* **1901 I**, 95). — Dickes Öl. Kp_{34}: 224° (v. R.). Löslich in Wasser (C.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in CO_2 und Methyläthylketon (C.). Das Bariumsalz gibt mit salpetriger Säure Diacetylmonoxim $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (C.). — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser (C.). Gibt mit $FeCl_3$ eine schmutzigviolette Färbung (C.).

α-Methyl-acetessigsäure-methylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Natrium-Acetessigsäuremethylester mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 170° (BRANDES, *Z.* **1866**, 458). — Zur *Darst.* vgl. CONRAD, LIMPACH, *A.* **192**. 153; C., EPSTEIN, *B.* **20**, 3057. — Flüssigkeit von krauseminzähnlichem Geruch. Kp: 177,4° (korr.); D^9: 1,020 (BRA.). — Läßt man die berechnete Menge Brom zu Methylacetessigsäuremethylester tropfen und befreit nach etwa 12 Stunden das Reaktionsprodukt durch Schütteln mit Wasser vom Bromwasserstoff, so erhält man γ-Brom-α-methyl-acetessigsäuremethylester (CONRAD, *B.* **29**, 1046); bromiert man den Methylester in Gegenwart der etwa doppelten Menge Wasser bei 0°, so erhält man nach sofortigem Waschen mit Wasser α-Brom-α-methyl-acetessigsäure-methylester (C., *B.* **29**, 1047). Das Natriumsalz liefert mit Butyrylchlorid ein Gemisch der Ester $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ und $CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1102). — Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung (BRA.).

β-Imino-α-methyl-buttersäure-methylester bezw. **β-Amino-α-methyl-crotonsäure-methylester** $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine mit festem Ammoniumnitrat versetzte ätherische Lösung von Methylacetessigsäuremethylester (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 3057). — F: 58—59°.

α-Methyl-acetessigsäure-äthylester, Methylacetessigester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Natracetessigester mit CH_3I im Rohr auf 160° bis 170° (GEUTHER, *J.* **1863**, 324; *Z.* **1866**, 7). — Zur Darstellung vergleiche: CONRAD, LIMPACH, *A.* **192**, 153; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 128; MICHAEL, *B.* **38**, 2091, 2095. — Flüssig. Kp: 186,8° (korr.) (GEU.); $Kp_{743,2}$: 180,8° (korr.) (BR.); Kp_{14}: 80—80,5 (BR.). $D_4^{15,3}$: 1,0238 (BR.); D_4^{20}: 1,0191 (BR.). $n_\alpha^{15,3}$: 1,41949; $n_D^{15,3}$: 1,42178; $n_\gamma^{15,3}$: 1,43197 (BR.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **149**, 510. — Methyl-acetessigsäureäthylester wird durch Salpetersäure (D: 1,35) in Essigsäure, 1.1-Dinitro-äthan und CO_2 gespalten (CHANCEL, *C. r.* **96**, 1466). Gibt man den Ester zu Phosphorpentachlorid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man die bei 73° schmelzende 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) (Bd. II, S. 431), Chlor-methylacetessigsäureäthylester und wenig Dichlor-methylacetessigsäureäthylester (KOLL, *A.* **249**, 304; vgl.: RÜCKER, *A.* **201**, 56; DEMARÇAY, *C. r.* **84**, 1088; *B.* **10**, 1177; ISBERT, *A.* **234**, 188). Bei der Bromierung des Methylacetessigsäureäthylesters oder seines Natriumderivates mit der berechneten Menge Brom erhält man ein Gemisch von freiem Methylacetessigsäureäthylester, von α- und γ-Brom-methylacetessigsäure-äthylester und von Dibrommethylacetessigsäure-äthylester (FREER, *Am.* **17**, 790). Methylacetessigester liefert mit Hydrazinsulfat und Soda in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur das ölige Azin $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N-]_2$, beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat und Wasser 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5) $HN<\begin{matrix}N=C\cdot CH_3\\ CO\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ und 5-Äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $HN<\begin{matrix}N=\!=\!=C\cdot CH_3\\ C(O\cdot C_2H_5):C\cdot CH_3\end{matrix}$ (WOLFF, *B.* **37**, 2831). Gibt bei der Einw. von wäßr. Kalilauge CO_2, Alkohol und Methyläthylketon (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 335). Löst man Methylacetessigester in überschüssiger, verdünnter, wäßriger Kalilauge, fügt 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit hinzu und säuert mit Schwefelsäure unter Kühlung an, so entsteht Diacetylmonoxim $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 322, 692). Löst man den Methylacetessigester in 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge, versetzt dann mit Wasser und behandelt nun mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, so bildet sich α-Oximino-propionsäure-äthylester $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 693). Beim Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und konz. Salpetersäure) in eisgekühlten Methylacetessigester entsteht der echte α-Nitroso-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 262) (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1891). Bei der Einw. von Stickoxyd auf Natrium-Methylacetessigester erhält man ein weißes Pulver, jedenfalls das Natriumsalz des Isonitramin-methyl-acetessigesters, das durch Alkalien in Essigsäure, Alkohol und α-Isonitramino-propionsäure $CH_3\cdot CH(N_2O_2H)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 395) gespalten wird (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1793). — Über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natrium-Methylacetessigester vgl. A. SACHS, *B.* **32**, 61. Methylacetessigester gibt mit 1.2.3-Tribrom-propan und Natriumäthylat α-Methyl-α-[β-brom-allyl]-acetessigester

(GARDNER, PERKIN, *Soc.* **91**, 853). Liefert mit Phenol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 75° 3.4-Dimethyl-cumarin $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot CH_3\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 837), mit Hydrochinon und konz. Schwefelsäure 6-Oxy-3.4-dimethyl-cumarin (BORSCHE, *B.* **40**, 2732). Beim Behandeln von Natrium-Methylacetessigester mit Chlorfumarsäureester entsteht α-Acetyl-allen-$\alpha.\gamma$-dicarbonsäureester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (RUHEMANN, *Soc.* **71**, 325). Methylacetessigester liefert beim Erhitzen mit 3-Methyl-pyrazolon-(5) auf 180° das Lacton $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{———}C\cdot C(CH_3):C(CH_3)\\ N\cdot NH\cdot C\cdot O\text{———}CO\end{matrix}$ (WOLFF, SCHREINER, *B.* **41**, 554). Gibt mit 4-Amino-1.2.4-triazol in siedendem Eisessig die Verbindung $\begin{matrix}CH_3\cdot C:N\text{———}N\cdot CH\\ CH_3\cdot C:C(OH)\cdot C{=}N\end{matrix}>N$ (Syst. No. 4117) (BÜLOW, *B.* **42**, 2599, 3555).

Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 129).

β-Imino-α-methyl-buttersäure-äthylester bezw. β-Amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von β-Amino-crotonsäure-äthylester mit Natrium und dann mit Methyljodid (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 3055). Aus α-Methylacetessigsäureäthylester und Ammoniakgas (C., E.). — Krystalle. F: 52° (C., E.). Sublimierbar (C., E.). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure sehr leicht in NH_4Cl und Methylacetessigester (C., E.). Liefert mit Methylsenföl Trimethylthiouracil $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\text{—}NH\\ CO\text{—}N(CH_3)\end{matrix}>CS$ (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 29). Phenylsenföl gibt ein analoges Produkt (B., H.).

β-Oximino-α-methyl-buttersäure-äthylester, α-Methyl-acetessigsäure-äthylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylacetessigester und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2997). — Flüssig.

Azin des α-Methyl-acetessigsäure-äthylesters $C_{14}H_{24}O_4N_2 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N—]_2$. *B.* Aus Methylacetessigester, Hydrazinsulfat und Soda in wäßr. Lösung (WOLFF, *B.* **37**, 2831). — Hellgelbes, leicht zersetzliches Öl. — Liefert beim Erhitzen auf 200° bis 230° das Lacton $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{——}C(CH_3)\cdot C(CH_3):C\cdot CH_3\\ N\cdot N:C\cdot O\text{—————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4547) (W., SCHREINER, *B.* **41**, 555). Wird durch kalte verdünnte Salzsäure unter Bildung von Methylacetessigester, 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563) und 5-Äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3506) gespalten (W., *B.* **37**, 2831).

Bis-[α-methyl-acetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{17}H_{28}O_6N_4 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus Malonsäuredihydrazid und Methylacetessigester (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **42**, 4799). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 109—110°.

2-Methyl-butanon-(3)-amid-(1), α-Acetyl-propionsäure-amid, α-Methyl-acetessigsäure-amid $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetessigsäureamid, Natriummethylatlösung und Methyljodid (H. MEYER, *M.* **28**, 4). Bei mehrtägigem Stehen von 1 Volumen Methylacetessigester mit 3—4 Volumen konz. wäßr. Ammoniak (PETERS, *A.* **257**, 348). — Nadeln (aus Äther). F: 73° (P.).

α-Methyl-acetessigsäure-cyanamid (?) $C_6H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (?). *B.* Neben 6-Oxy-2-äthylthio-4.5-dimethyl-pyrimidin aus Methylacetessigester und dem Hydrobromid des S-Äthyl-isothioharnstoffes (WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 488). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 260°.

2-Methyl-butanon-(3)-nitril-(1), α-Acetyl-propionitril, α-Methyl-acetessigsäure-nitril $C_5H_7ON = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Chlor-butanon-(2) und einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid beim Kochen am Rückflußkühler oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120° (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 814). Beim Zutropfen von 3-Chlor-butanon-(2) zu einer konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung unter Kühlung (Ausbeute 80%) (HENRY, *C.* **1900 I**, 1123; VAN REYMENANT, *C.* **1901 I**, 95). Aus Kalium-Cyanaceton und Methyljodid (CLAISEN, *B.* **42**, 61 Anm. 1). — Flüssigkeit, die einen an Pfefferminz und Campher erinnernden Geruch besitzt (CL.). Kp: 145—146° (H.; v. R.); Kp_{755}: 156° (VL.); Kp_{31}: 91° (MOHR, *J. pr.* [2] **75**, 551). D^0: 0,9934 (VL.); D^{13}: 1,494 (v. R.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther (v. R.). — Ist gegen wäßr. Alkalien ziemlich beständig (H.). Gibt mit wäßr. oder alkoholischem Ammoniak β-Amino-α-methyl-crotonsäure-nitril (S. 68') (M.). Die Natriumverbindung gibt mit Methyljodid $\alpha.\alpha$-Dimethyl-α-acetyl-acetonitril (H.; v. R.). — **Natriumverbindung.** Weiße amorphe Masse (v. R.).

β-Imino-α-methyl-buttersäure-nitril bezw. **β-Amino-α-methyl-crotonsäure-nitril „Acetopropiodinitril"** $C_5H_8N_2 = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH_2):C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von 9 g Natrium in die Lösung von 12,3 g Acetonitril und 16,5 g Propionitril in der vierfachen Menge absoluten Äthers (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 104). Aus α-Methyl-acetessigsäure-nitril (S. 680) und wäßr. oder alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (MOHR, *J. pr.* [2] **75**, 550). — Nadeln. F: 113° (v. ME.). Schmilzt meist zwischen 117° und 122° (Mo.). Kp_{14}: 147°; Kp_{21}: 152° (Mo.).

2-Chlor-2-methyl-butanon-(3)-säure-(1), α-Chlor-α-methyl-acetessigsäure $C_5H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) mittels konz. Salzsäure (VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). — Flüssig. Kp_{45}: 141°.

Äthylester $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid in 1 Mol.-Gew. gekühlten α-Methyl-acetessigsäure-äthylester (RUBLEW, *A.* **259**, 254). — Flüssig. Kp_{711}: 192—194° (korr.). $D^{14,5}$: 1,0591. — Gibt beim Erwärmen mit 40%iger Schwefelsäure CO_2 und wenig Methyl-chloräthyl-keton neben viel harzigen Produkten.

Als α-Chlor-α-methyl-acetessigsäure-äthylester ist vielleicht die Verbindung $C_7H_{11}O_3Cl$ aufzufassen, die ISBERT (*A.* **234**, 188) neben anderen Produkten bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Methyl-acetessigsäure-äthylester erhielt. — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 179—181°. D^{15}: 1,093. — Liefert mit 1 Mol. Natriumäthylat Äthoxy-methyl-acetessigester $C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_3O(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Nitril $C_5H_6ONCl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf α-Acetyl-propionitril (S. 680) (HENRY, *C.* **1900** I, 1123) im Sonnenlicht (VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). Entsteht weniger glatt aus dem trocknen Natriumderivat des α-Acetyl-propionitrils durch Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (v. R.). — Flüssig. Kp_{45}: 95° (H.; v. R.).

x.x-Dichlor-2-methyl-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, x.x-Dichlor-α-methyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3Cl_2 = CH_3 \cdot C_3H_2OCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben anderen Produkten aus α-Methyl-acetessigsäure-äthylester und PCl_5 (ISBERT, *A.* **234**, 191). — Flüssig. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 210—220°. D^{17}: 1,2250.

2-Brom-2-methyl-butanon-(3)-säure-(1), α-Brom-α-methyl-acetessigsäure $C_5H_7O_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) mittels konz. Salzsäure (VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). — Flüssig. Kp_{45}: 150°.

Methylester $C_6H_9O_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu α-Methyl-acetessigsäure-methylester das gleiche Volum Wasser und einige Eisstückchen, trägt bei 0° die berechnete Menge Brom ein und wäscht den Ester sofort mit Wasser (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **29**, 1047). — Geht bei längerem Liegen teilweise in γ-Brom-α-methyl-acetessigsäure-methylester (s. u.) über. Reagiert nicht mit Thioharnstoff.

Nitril $C_5H_6ONBr = CH_3 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim mehrtägigen Stehen eines Gemenges von Brom und α-Methyl-acetessigsäure-nitril (VAN REYMENANT, *C.* **1901** I, 95). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{30}: 122°.

4-Brom-2-methyl-butanon-(3)-säure-(1)-methylester, γ-Brom-α-methyl-acetessigsäure-methylester $C_6H_9O_3Br = CH_2Br \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man läßt zu α-Methyl-acetessigsäure-methylester die berechnete Menge Brom tropfen und befreit nach etwa 12 Stunden den Ester durch Schütteln mit Wasser von Bromwasserstoff (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **29**, 1046). Bei mehrwöchigem Liegen von α-Brom-methylacetessigsäure-methylester (C., K.). — Öl. Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade größtenteils in Tetrinsäure $\begin{array}{l}OC\text{——}CH \cdot CH_3\\ H_2C \cdot O \cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 2475) über. Gibt mit Thioharnstoff in Wasser μ-Amino-thiazylpropionsäuremethylester $H_2N \cdot C \begin{array}{l}\diagup S \cdot CH\\ \diagdown N \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 4330).

4.4-Dibrom-2-methyl-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, γ.γ-Dibrom-α-methyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3Br_2 = CHBr_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Ist in dem Produkt enthalten, das man bei Einw. von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Methylacetessigester erhält, und liefert bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Mesaconsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 448; CLOËZ, *Bl.* [3] **3**, 598; WALDEN, *B.* **24**, 2038; ANSCHÜTZ, *A.* **353**, 148). Zur Theorie der Mesaconsäure-Bildung vgl.: SSEMENOW, *C.* **1899** I, 781; CONRAD, *B.* **32**, 1005.

β.β-Bis-äthylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester, Methylacetessigester-diäthylmercaptol $C_{11}H_{22}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw.

von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Methylacetessigester und Äthylmercaptan (AUTENRIETH, *A.* **259**, 370; POSNER, *B.* **32**, 2807). — Öl. Kp_{29}: 125°; Kp_{39}: 132°; D_{13}^{15}: 1,0531; n_D^{15}: 1,51326 (P.).

β.β-Bis-äthylsulfon-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{22}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von β.β-Bis-äthylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure (AUTENRIETH, *A.* **259**, 370). — Blättchen (aus Wasser). F: 79°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Natronlauge wirkt in der Kälte nicht ein.

β.β-Bis-isoamylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{17}H_{34}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Methylacetessigester und Isoamylmercaptan (P., *B.* **34**, 2662). — Öl. Zerfällt bei der Verseifung völlig.

β.β-Bis-isoamylsulfon-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{17}H_{34}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von β.β-Bis-isoamylthio-α-methyl-buttersäure-äthylester mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 2662). — Öl. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge neben Isopentansulfinsäure eine zweibasische Säure $C_{10}H_{12}O_4$ (Syst. No. 968).

6. ***2-Methyl-butanal-(4)-säure-(1), δ-Oxo-butan-β-carbonsäure, β-Formyl-isobuttersäure, β-Aldehydo-isobuttersäure*** $C_5H_8O_3 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-acetalyl-malonsäure mit Wasser auf 180° (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* **75**, 19). — Öl. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Methylbernsteinsäure (P., S.). Das Phenylhydrazon gibt beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure die Indolyl-propionsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C \text{——} CH(CH_3) \cdot CO_2H}{NH \text{—} CH}$ (ELLINGER, *B.* **38**, 2887).

7. ***2-Methylal-butansäure-(1), α-Oxo-butan-β-carbonsäure, α-Formyl-buttersäure*** bezw. ***α-Oxymethylen-buttersäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2H$.

Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 6-Oxy-2-äthylthio-5-äthyl-pyrimidin, wenn man Ameisensäureäthylester und Buttersäureäthylester in Äther bei Gegenwart von $NaO \cdot C_2H_5$ kondensiert und das hierdurch entstandene Natriumsalz des Formylbuttersäureäthylesters in Wasser mit S-Äthyl-isothioharnstoff umsetzt (JOHNSON, MENGE, *C.* **1906 II**, 1508). — Platten (aus Alkohol). F: 148—149° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — Geht beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt in 6-Oxy-2-äthylthio-5-äthyl-pyrimidin über.

8. ***2-Methyl-butanon-(3)-säure-(4), α-Oxo-β-methyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-isovaleriansäure, Isobutyrylameisensäure, Dimethylbrenztraubensäure*** $C_5H_8O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters (S. 683) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140—150° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **132**, 417). Bei mehrstündigem Erwärmen des entsprechenden Amids (S. 683) mit Salzsäure (D: 1,1) (BRUNNER, *M.* **15**, 761). Beim Kochen von Dimethyloxalessigsäurediäthylester mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (RASSOW, BAUER, *J. pr.* [2] **80**, 97). Bei der Oxydation des Isobutylidenacetons mit kalter 1%iger Permanganatlösung (FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 884). Bei der Oxydation des 2.4.4-Trimethyl-hexanol-(5)-olids-(3.6) $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO \cdot HC \text{——} C(CH_3)_2}{OC \cdot O \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2}$ mit Kaliumpermanganat (KOHN, *M.* **19**, 522). — Blättrige Krystalle, die bei längerem Stehen an der Luft ölig werden (R., BA.). F: 31° (BOU., W., *C. r.* **132**, 418). Kp: 170—175° (R., BA.); Kp_{16}: 65—67° (BOU., W., *C. r.* **132**, 418). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (BOU., W., *C. r.* **132**, 418). — Wird beim Digerieren mit Silberoxyd zu Isobuttersäure oxydiert (FR., K., *M.* **20**, 892). Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht α-Oxy-isovaleriansäure (WAHL, *C. r.* **132**, 1126; BOU., W., *Bl.* [3] **25**, 1037). — $AgC_5H_7O_3$. Blättchen (BOU., W.). Leicht löslich in warmem Wasser (BR.; R., BA.).

2-Methyl-butanoxim-(3)-säure-(4), *α*-**Oximino-isovaleriansäure**, *α*-**Isonitroso-isovaleriansäure** $C_5H_9O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Dimethylbrenz-

traubensäure und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 1035). Durch Verseifen des α-Oximino-isovaleriansäure-äthylesters (s. u.) mit wäßr. Kalilauge (Locquin, *Bl.* [3] **31**, 1072). — Blättchen. F: 163—165° (Zers.) (Bou., W.), 171—172° (korr.) (Zers.) (L.).

Dimethylbrenztraubensäure-äthylester $C_7H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Amino-β.β-dimethyl-acrylsäure-äthylester (s. u.) mit Salzsäure auf 100° (Bouveault, Wahl, *C. r.* **132**, 416; *Bl.* [3] **25**, 1032). — Öl. Kp$_{15}$: 65—69°; D_0^0: 1,031 (Bou., W., *C. r.* **132**, 417). — Gibt beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak eine Verbindung $C_9H_{18}O_2N_2$ (s. u.) (W., *C. r.* **132**, 1124; Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 1038).

Verbindung $C_9H_{18}O_2N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylbrenztraubensäureäthylester mit konz. wäßr. Ammoniak (W., *C. r.* **132**, 1124; Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 1039). Beim Erhitzen von α-Amino-β.β-dimethyl-acrylsäure-äthylester mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130—140° (W.; Bou., W.). — Nadeln. F: 198° (W.; Bou., W.).

α-Imino-isovaleriansäure-äthylester bezw. **α-Amino-β.β-dimethyl-acrylsäure-äthylester** $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C(:NH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2C:C(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Aluminiumamalgam auf α-Nitro-β.β-dimethyl-acrylsäure-äthylester in Äther (Bou., W., *C. r.* **131**, 1212; *Bl.* [3] **25**, 913). — Flüssig. Kp$_{18}$: 94—96°; D_4^{20}: 0,9974 (Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 914). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 914). Löst sich in verdünnten Mineralsäuren (Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 914). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° Dimethylbrenztraubensäureäthylester (Bou., W., *C. r.* **132**, 416; *Bl.* [3] **25**, 1032). Durch Erhitzen mit Wasser auf 130° entsteht eine Verbindung $C_9H_{18}O_2N_2$ (s. o.) (W., *C. r.* **132**, 1125; Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 1038).

α-[Carbaminylimino]-isovaleriansäure-äthylester bezw. **α-Ureido-β.β-dimethyl-acrylsäure-äthylester** $C_8H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2C:C(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-β.β-dimethyl-acrylsäure-äthylester in salzsaurer Lösung mit Kaliumcyanat (Bou., W., *C. r.* **131**, 1213; *Bl.* [3] **25**, 914). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 175—176°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

α-Oximino-isovaleriansäure-äthylester, Dimethylbrenztraubensäure-äthylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylbrenztraubensäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (Bou., W., *Bl.* [3] **25**, 1034). Aus α-Isopropyl-acetessigester durch Einw. von Bleikammerkrystallen in konz. Schwefelsäure; Ausbeute 93% (Locquin, *Bl.* [3] **31**, 1071). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 57° (Bou., W.), 56° (L.). Kp$_{13}$: 129° (L.).

Dimethylbrenztraubensäure-äthylester-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylbrenztraubensäureäthylester, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (Bou., W., *C. r.* **132**, 417; *Bl.* [3] **25**, 1033). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 95—96°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

2-Methyl-butanon-(3)-amid-(4), Isobutyrylameisensäureamid, Dimethylbrenztraubensäureamid $C_5H_9O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen des Dimethylbrenztraubensäurenitrils (Moritz, *Soc.* **39**, 14). Entsteht neben dem Isobutyryloxy-isopropyl-malonsäurediamid (S. 453) bei allmählichem Eintragen von 2 Tln. gekühlter Schwefelsäure in 1 Tl. rohes Isobutyryloxy-isopropyl-malonsäurednitril (S. 453) unter Kühlung (Brunner, *M.* **15**, 758). — Blättchen (aus Äther). F: 106—107° (B.); 110° (Franke, Kohn, *M.* **20**, 887). Reichlich löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther und Chloroform (Br.).

2-Methyl-butanon-(3)-nitril-(4), Isobutyrylcyanid, Dimethylbrenztraubensäurenitril $C_5H_7ON = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Isobuttersäurechlorid mit Silbercyanid (Moritz, *Soc.* **39**, 13). — Kp: 117—120°.

9. ***Dimethylpropanalsäure, α-Oxo-β-methyl-propan-β-carbonsäure, α-Formyl-isobuttersäure, α-Aldehydo-isobuttersäure*** $C_5H_8O_3 = OHC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{12}O_3 = OHC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von α-Oxy-β-methyl-propan-β-carbonsäure-äthylester mit Chromsäure, neben anderen Produkten (Blaise, Marcilly, *Bl.* [3] **31**, 161). — Flüssig. Kp$_{746}$: 163—164°; Kp$_{20}$: 65—66°. D_4^{20}: 0,9834. — Liefert beim Verseifen mit 10%iger Schwefelsäure Isobutyraldehyd, Kohlendioxyd und Alkohol, beim Verseifen mit Barytwasser außer diesen Verbindungen Ameisensäure, Isobuttersäureäthylester und Isobuttersäure. Bildet mit Phenylhydrazin bei 140° 4.4-Dimethyl-1-phenyl-pyrazolon-(5).

Semicarbazon des Äthylesters $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162° (Bl., M., *Bl.* [3] **31**, 163).

α-Formyl-isobuttersäurenitril, α-Cyan-isobutyraldehyd $C_5H_7ON = OHC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Jodisobutyraldehyd mit Silbercyanid in siedendem Isoamylalkohol (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 186). — Flüssig. Kp: 92°.

α-[Oximinomethyl]-isobuttersäurenitril, α-Cyan-isobutyraldoxim $C_5H_8ON_2 = HO \cdot N:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus dem Nitrat des α-Oxy-isobutyraldoxims $HO \cdot N:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot NO_2$ mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyanid (IPATJEW, SSOLONINA, Ж. **33**, 498; *C.* **1901** II, 1201). — F: 92—93°.

5. Oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***Hexanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-pentan-α-carbonsäure, β-Oxo-n-capronsäure, Butyrylessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Propylpropiolsäure durch siedende alkoholische Kalilauge (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 753; *Bl.* [3] **29**, 668). Der Äthylester entsteht durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 978). Die Ester bilden sich auch bei Einw. von Ammoniak auf C-Butyryl-acetessigsäure-äthylester (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* **132**, 704; BONG., *C. r.* **133**, 821).

Methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak oder Natriummethylat auf C-Butyryl-acetylessigsäure-methylester (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* **132**, 704). — *Darst.*: BOU., BONG., *Bl.* [3] **27**, 1090. — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 85°. D^0: 1,037. — Gibt mit 1 At.-Gew. Natrium in Äther unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung (BOU., BONG., *Bl.* [3] **27**, 1093). Liefert mit Hydrazinhydrat 3-Propyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. **3564**), mit Semicarbazid 3-Propyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3564), mit Natrium und Chloressigsäuremethylester Butyrylbernsteinsäuredimethylester (S. 813), mit Natrium und Isobutyrylchlorid ein Gemisch von C- und O-Isobutyryl-butyrylessigsäure-methylester (S. 760 und S. 379) (BOU., BONG., *Bl.* [3] **27**, 1091). — $Cu(C_7H_{11}O_3)_2$. Grüne Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 135°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (BOU., BONG., *Bl.* [3] **27**, 1089).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyrylessigsäure durch Alkohol bei niedriger Temperatur in Gegenwart von H_2SO_4 (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 667). Durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 978). Bei Einw. von Ammoniak auf C-Butyryl-acetessigsäure-äthylester (BONGERT, *C. r.* **133**, 821). — Flüssig. Kp_{15}: 94—96° (M., D., *C. r.* **136**, 753; *Bl.* [3] **29**, 668); Kp_{22}: 104° (BL.); Kp_{20}: 101°; D_4: 1,007 (Bo.). — Verbindet sich nicht mit Disulfit; wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; liefert eine aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 156—157° krystallisierende Magnesium-Verbindung (BL.). — Kupferverbindung. F: 125° bis 126° (M., D.).

4.4.5-Trichlor-hexanon-(3)-säure-(1)-äthylester, γ.γ.δ-Trichlor-butyrylessigsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyrchloral und Diazoessigester (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2572). — Gelbliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Kp_{20}: 149°.

2. ***Hexanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-pentan-α-carbonsäure, γ-Oxo-n-capronsäure, β-Propionyl-propionsäure, Homolävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Dioxims $C_2H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ mit Kalilauge (ZANETTI, *G.* **21** II, 169). Entsteht in kleiner Menge bei mehrtägigem Kochen von β.γ-Dibrom-capronsäure (aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit viel Wasser (FITTIG, *A.* **200**, 55; F., HILLERT, *A.* **268**, 69). Das Nitril entsteht aus Vinyläthylketon und der äquimolekularen Menge Cyanwasserstoff in Gegenwart von etwas Alkohol; man verseift mit Salzsäure (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 285). — Hygroskopische Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 36—37° (M.). Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Petroläther (M.; vgl. F., H.). — Färbt sich mit Eisenchlorid nicht rot (M.). Läßt sich durch Anlagerung von HCN und nachfolgende Verseifung in γ-Äthyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) überführen (M.). — $AgC_6H_9O_3$. Krystalle (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in Wasser (F., H.). — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen (F., H.).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 285). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{16}: 106°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 106° (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 285).

6-Nitro-hexanon-(4)-säure-(1), ε-Nitro-γ-oxo-n-capronsäure, β-[β-Nitro-propionyl]-propionsäure $C_6H_9O_5N = O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Nitrovinylfuran $\begin{matrix} CH:C\cdot CH:CH\cdot NO_2 \\ | \quad\quad >O \\ CH:CH \end{matrix}$ (Syst. No. 2365) durch Kochen mit rauchender Salzsäure (THIELE, LANDERS, *A.* **369**, 303). — Weiße Nadeln (aus Chloroform). F: 91—92°. Schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Wasser; löslich in Alkalien, Soda und Ammoniak ohne Färbung; die Lösung färbt sich rasch gelb. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Kupferlösung. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure, Oxalsäure und Salpetersäure. Liefert mit Zinn und rauchender Salzsäure Isoxazolylpropionsäure (Syst. No. 4305). Rauchende Salzsäure erzeugt Chlorisoxazolylpropionsäure $\begin{matrix} N\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \cdot\cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ CCl—CH \end{matrix}$ (Syst. No. 4305). Mit Eisessig + Bromwasserstoff entsteht Bromisoxazolylpropionsäure.

Semicarbazon $C_7H_{12}O_5N_4 = O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln. F: 167° (Zers.). Kaum löslich in den üblichen Lösungsmitteln (T., L., *A.* **369**, 305).

3. ***Hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxo-n-capronsäure, γ-Acetyl-buttersäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von δ-Aceto-n-butylalkohol (Bd. I, S. 835) mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (LIPP, *B.* **18**, 3281; *A.* **289**, 196). Bei 20-stdg. Kochen von 1 Tl. Dihydroresorcin (Syst. No. 667) mit 6 Tln. krystallisiertem Ätzbaryt und 25 Tln. Wasser (VORLÄNDER, *A.* **294**, 272). Bei der Oxydation von 11 g 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit einer Lösung von 42 g Kaliumpermanganat und 2 g KOH in 1 Liter Wasser bei 0° (HAGEMANN, *B.* **26**, 887). Beim Einleiten von Ozon in die Lösung von 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1) in wäßr. Soda (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 588). Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2) durch Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer oder mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 324). Bei der Oxydation des 1-Methyl-2-äthanoyl-cyclopentens-(1) durch Kaliumpermanganat (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 853). Beim Kochen von α-Acetyl-glutarsäurediäthylester mit dem doppelten Volumen Salzsäure (1 Tl. konz. Säure, 2 Tle. Wasser) (FITTIG, WOLFF, *A.* **216**, 129). Durch Verseifen des γ.γ-Diacetyl-buttersäure-äthylesters mit alkoholischer Kalilauge (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 334). — *Darst.* Man kocht 5—10 Stunden lang (bis zur Beendigung der Entwicklung von Kohlendioxyd) 1 Volum α-Acetyl-glutarsäurediäthylester mit 5 Volumen Salzsäure (1 Volum konz. Salzsäure, 2 Volumen Wasser), sättigt die noch warme Lösung mit festem Ammoniumsulfat und schüttelt 6mal mit Äther aus (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **69**, 1511; vgl. F., WO.).

Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei + 13° (F., WO.), 13—14° (LIPP, *A.* **289**, 197) schmelzen. Zieht begierig Wasser an und bildet ein Hydrat $C_6H_{10}O_3 + H_2O$ (s. u.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 274—275° (F., WO.). Kp_{65}: 195—200° (B., P.); Kp_{20}: 180° (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 187). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (F., WO.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,2 \times 10^{-5}$ (v. SCH., V.). — Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure (B., P.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung δ-Caprolacton (Syst. Nr. 2459) (F., WO.). Beim Behandeln des Äthylesters mit Natriumäthylat entsteht Dihydroresorcin (Syst. No. 667) (VORLÄNDER, *A.* **294**, 270). Die wasserfreie γ-Acetyl-buttersäure gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasser ab und liefert 2-Methyl-6-oxo-dihydropyran $CH_2<\begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}>O$ (Syst. No. 2460) (V., KNÖTZSCH, *A.* **294**, 319).

Hydrat $C_6H_{10}O_3 + H_2O$. Monoklin prismatische (FOCK, *A.* **216**, 130; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 455) Krystalle (aus Wasser). F: 35—36° (F., WO.; HAG.), 36° (V., *A.* **294**, 273; HAW., P.), 37° (L., *A.* **289**, 197). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (F., WO.).

Salze. $AgC_6H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (F., WO.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (LIPP, *A.* **289**, 198). — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + H_2O$. Faserige Krystalle. Leicht löslich in Wasser; wird bei 130° wasserfrei (F., WO.). — $Zn(C_6H_9O_3)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (F., WO.).

Hexanoxim-(5)-säure-(1), δ-Oximino-n-capronsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man vermischt γ-Acetyl-buttersäure mit den konz. wäßr. Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali und läßt 20 Stunden stehen (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **69**, 1512). — Prismen (aus Benzol). F: 104—105° (B., P.), 103—104° (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 319). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und heißem Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

γ-Acetyl-buttersäure-Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Acetyl-buttersäure und Semicarbazid (B., P., *Soc.* **69**, 1513). —

Blättchen (aus siedendem Wasser) mit 1 H_2O. Wird bei 100° wasserfrei (V., *A.* **294**, **269**). Schmilzt unter Zersetzung je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 165° und 180° (B., P.; V.). Leicht löslich in heißem Wasser (B., P.); löslich in siedendem Alkohol, weniger in Äther und kaltem Wasser (V.).

γ-Acetyl-buttersäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der freien Säure mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure (V., *A.* **294**, 270). — Kp: 221—222°. — Gibt mit alkoholfreiem Natriumäthylat Dihydroresorcin.

Hexanon-(5)-amid-(1), γ-Acetyl-buttersäure-amid $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Oxo-2-methyl-dihydropyran $CH_2 < \begin{matrix} CH : C(CH_3) \\ CH_2 \cdot CO \text{———} \end{matrix} > O$ (Syst. No. 2460) und dem doppelten Volumen konz. wäßr. Ammoniaks (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 320). — Krystalle (aus Chloroform). F: 114°. Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther.

2.2.3.4.4.6.6.6-Oktachlor-hexanon-(5)-säure-(1), *α.α.β.γ.γ*-**Pentachlor-γ-[trichloracetyl]-buttersäure** $C_6H_2O_3Cl_8 = CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexandion-(1.3) (Syst. No. 667), gelöst in Eisessig, mit Chlor und Wasser (Zincke, Rabinowitsch, *B.* **24**, 913) oder mit Chlorkalk (Z., v. Lohr, *B.* **25**, 2224). — Nadeln (aus heißem Benzol). F: 139—140° (Z., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, viel weniger in Ligroin (Z., R.). — Spaltet sich beim Erwärmen mit Wasser in 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668), CO_2 und HCl (Z., R.). Beim Lösen in Natronlauge entstehen *α.α.β.α'.α'*-Pentachlor-glutarsäure und Chloroform (Z., R.). Macht aus Kaliumjodid Jod frei (Z., R.). — $Ca(C_6HO_3Cl_8)_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Z., v. L., *B.* **25**. 2225).

Methylester $C_7H_4O_3Cl_8 = CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure, Methylalkohol und Schwefelsäure (Zincke, *B.* **24**, 915). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, wenig in Ligroin und Benzol.

2.2.3.4.4.6.6-Heptachlor-6-brom-hexanon-(5)-säure-(1), *α.α.β.γ.γ*-**Pentachlor-γ-[dichlorbromacetyl]-buttersäure** $C_6H_2O_3Cl_7Br = CCl_2Br \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man zersetzt eine Lösung von 2.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexandion-(1.3) in Eisessig mit überschüssigem Brom und fügt allmählich das mehrfache Volumen Wasser hinzu (Zincke, *B.* **24**, 915). — Glänzende Prismen (aus Benzol). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Wird von Natron (oder Soda) in $CHCl_2Br$ und *α.α.β.α'.α'*-Pentachlor-glutarsäure zerlegt. Wird durch siedendes Wasser in ein Gemenge von $C_5O_2Cl_4$ und $C_5O_2Cl_3Br$ zerlegt. Macht aus alkoholischem Kaliumjodid Jod frei.

4. ***2-Methyl-pentanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-pentan-β-carbonsäure, β-Oxo-α-methyl-n-valeriansäure, α-Propionyl-propionsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man trägt allmählich 6 g Natrium in 100 g Propionsäuremethylester bei 77° ein (Pingel, *A.* **245**, 84). Durch Einleiten von trocknem HCl in eine Lösung von *α*-Propionyl-propionsäure-nitril in Methylalkohol bei 0° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (Bouveault, *Bl.* [3] **4**, 637). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 187° (korr.); D^{20}: 1,070 (P.). — Einw. von Natronlauge: P., *A.* **245**, 88. Gibt beim Erhitzen mit $2^1/_2$ Volumen konz. wäßr. Ammoniak *α*-Propionyl-propionsäure-amid und *β*-Imino-*α*-methyl-n-valeriansäure-methylester (s. u.) (P.). Beim Erhitzen mit Alkyljodiden im geschlossenen Rohr entstehen *α*-alkylierte *α*-Propionyl-propion-säure-methylester (P.). Mit Anilin bei 240° entsteht in kleiner Menge 4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin (Syst. No. 3114) (B.).

Imid des α-Propionyl-propionsäure-methylesters, β-Imino-α-methyl-n-valeriansäure-methylester $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben *α*-Propionyl-propionsäure-amid, bei eintägigem Stehen von 1 Tl. *α*-Propionyl-propionsäure-methylester mit $2^1/_2$ Volumen konz. wäßr. Ammoniak (Pingel, *A.* **245**, 86). — Flüssig. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

α-Propionyl-propionsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Hantzsch, Wohlbrück, *B.* **20**, 1320. — *B.* Beim Lösen von fein zerteiltem Natrium in erwärmtem Propionsäureäthylester, neben anderen Produkten (Hellon, Oppenheim, *B.* **10**, 700; Israel, *A.* **231**, 198; Han., Wo.). Bei der Einw. von Heptin-(1)-natrium auf Propionsäureäthylester in Gegenwart von Äther (Moureu, Delange, *Bl.* [3] **27**, 386). Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln des Einwirkungsproduktes

von sublimiertem Eisenchlorid auf Propionylchlorid mit Alkohol (HAMONET, *Bl.* [3] 2, 338). Man behandelt α-Brom-propionsäure-äthylester in Äther mit Magnesium und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (ZELTNER, *B.* 41, 590; *J. pr.* [2] 78, 111).

Öl. Kp: 199° (HE., O.), 196—197° (HAM.); Kp: 196,5—197,5° (korr.) (ZE.); Kp_{18}: 87—88°; Kp_{20}: 92—93° (DIECKMANN, KRON, *B.* 41, 1269). D^0: 0,9987 (HAM.), 0,9948 (HE., O.); D^{15}: 0,9827 (HE., O.), 0,9870 (ISR.). — Wird von Natriumamalgam zu β-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure reduziert (HAN., WO.). Löst Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung einer Natriumverbindung (HE., O.; ISR., *A.* 231, 233). Gibt mit Brom ein Mono- und ein Disubstitutionsprodukt (ISR., *A.* 231, 207). Beim Schütteln mit konz. wäßr. Ammoniak entstehen β-Imino-α-methyl-n-valeriansäure-äthylester (S. 686) und α-Propionyl-propionsäureamid (ISR., *A.* 231, 201). Wäßr. Natron bewirkt Spaltung in Diäthylketon, Äthylalkohol und CO_2 (ISR., *A.* 231, 215). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Natrium-Propionylpropionsäureester erfolgt Spaltung in Propionsäure und α-Oximino-propionsäureester (S. 617) (HAN., WO.). Natrium-Propionylpropionsäureester reagiert bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Chloroform unter Bildung von α-[Äthoxymethylen]-propionsäure (S. 377) (EMMERLING, KRISTELLER, *B.* 39, 2453). Natrium-Propionylpropionsäureester gibt beim Erwärmen mit Äthyljodid in Benzol Methyl-äthyl-propionyl-essigsäureäthylester (ISR., *A.* 231, 234). Bei der Einw. von alkoholischem Natriumäthylat auf α-Propionyl-propionsäure-äthylester entsteht Propionsäureäthylester neben geringen Mengen von propionsaurem Salz (ISR., *A.* 231, 221). Mit Natriummethylat und Methylalkohol entstehen Propionsäuremethylester und wenig Propionsäureäthylester; analog verhält sich Natriumpropylat in Gegenwart von Propylalkohol (ISR., *A.* 231, 222, 223). Bei Abwesenheit von Methylalkohol entstehen mit Natriummethylat Propionsäuremethylester und Propionsäureäthylester und daneben wenig Diäthylketon (ISR., *A.* 231, 225); bei Abwesenheit von Propylalkohol entstehen mit Natriumpropylat Propionsäurepropylester, Propionsäureäthylester, Diäthylketon, sowie Propionsäure und andere Produkte (ISR., *A.* 231, 226). Reaktion mit Ammoniak bezw. Methylamin und Cyanessigester: SABBATANI, *C.* 1897 I, 904. α-Propionyl-propionsäure-äthylester liefert mit Phenylhydrazin 4-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3564) (EM., KR.).

Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt (HE., O.).

α-Propionyl-propionsäureäthylester-diäthylacetal, β.β-Diäthoxy-α-methyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{12}H_{24}O_4 = C_2H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Orthokohlensäureäthylester auf Äthylmagnesiumjodid, neben Propionsäureester und Orthopropionsäureester (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 38, 565). — Flüssig. Kp: 223—226°. — Wird von 5%iger Salzsäure zu α-Propionyl-propionsäure-äthylester verseift.

Imid des α-Propionyl-propionsäure-äthylesters, β-Imino-α-methyl-n-valeriansäure-äthylester $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben α-Propionyl-propionsäure-amid bei mehrtägigem Stehen von 1 Tl. α-Propionyl-propionsäure-äthylester mit $2^1/_2$ Tln. konz. wäßr. Ammoniak (ISRAEL, *A.* 231, 201). — Gelbes Öl. Riecht nach Krauseminze. D^{15}: 0,9774. Unlöslich in Wasser. — Beim Schütteln mit verdünnten Säuren entsteht α-Propionyl-propionsäure-äthylester.

α-Propionyl-propionsäure-isobutylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Propionsäureisobutylester bei der Einw. von Heptin-(1)-natrium in Gegenwart von Äther (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] 27, 386). — Kp_{11}: 99—100°.

2-Methyl-pentanon-(3)-amid-(1), α-Propionyl-propionsäure-amid $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Propionyl-propionsäure-methyl- oder -äthylester und Ammoniak (ISRAEL, *A.* 231, 203; PINGEL, *A.* 245, 87). Aus α-Propionyl-propionitril durch Wasserstoffsuperoxyd (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 4, 639). — Hygroskopische Krystallmasse. F: 75° (I.), 82° (P.). Löslich in Wasser. — Liefert mit Cyanessigester Methyläthylcyanglutaconimid $\begin{array}{l}CH_3\cdot C:C(C_2H_5)\cdot C\cdot CN\\ HO\cdot C:N\text{———}\ddot{C}\cdot OH\end{array}$ (Syst. No. 3349) (SABBATANI, *C.* 1897 I, 904).

2-Methyl-pentanon-(3)-nitril-(1), α-Propionyl-propionsäure-nitril, Äthyl-[α-cyan-äthyl]-keton $C_6H_9ON = C_2H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Schütteln von Dipropionitril $C_2H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ (S. 688) mit konz. Salzsäure (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 38, 339). — Öl von süßlichem Geruch. Kp: 193,5°; D^0: 0,9728 (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 176). — Löst sich in Kalilauge; gibt beim Kochen damit neben anderen Produkten Propionsäure und Ammoniak (v. M.). Verbindet sich mit konz. wäßr. Ammoniak, schon in der Kälte, zu Dipropionitril (v. M.), ebenso beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (BOU., *Bl.* [3] 4, 639). Liefert mit Ammoniakgas ein krystallinisches Additionsprodukt [F: 50°; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird von viel Wasser zersetzt] (BOU., *Bl.* [3] 4, 641). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu 5-Amino-4-methyl-3-äthyl-isoxazol $C_6H_{10}ON_2$ (Syst. No. 4272) (H., *Bl.* [3] 5, 774). Gibt beim Kochen mit Anilin

β-Phenylimino-α-methyl-n-valeronitril (Syst. No. 1652) (H., Bou., *Bl.* [3] 1, 552); reagiert in analoger Weise mit α- und β-Naphthylamin, o- und p-Toluidin und Mesidin (H., Bou., *Bl.* [3] 1, 552; Bou., *Bl.* [3] 4, 642). Gibt mit Phenylhydrazin 4-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3564) (Bou., *Bl.* [3] 4, 647). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung bei 0° entsteht α-Propionyl-propionsäure-methylester (Bouveault, *Bl.* [3] 4, 637). Liefert mit PCl_5 bei 120° 3-Chlor-2-methyl-penten-(2)-nitril-(1) (v. M., *J. pr.* [2] **39**, 191). — KC_6H_8ON. Tafeln (Hanriot, *Bl.* [3] 5, 773).

β-Imino-α-methyl-n-valeriansäure-nitril, „Dipropionitril" $C_6H_{10}N_2 = C_2H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt worden (E. v. Meyer, *J. pr.* [2] **38**, 339). — *B.* Durch Einw. von 6—7 g Natrium auf eine Lösung von 30 g Propionitril in 30 g absolutem Äther; man trägt den abgesaugten und mit Äther gewaschenen Niederschlag in Wasser ein, läßt einige Tage stehen, schüttelt die wäßr. Lösung mit Äther aus und verdunstet die ätherische Lösung (v. M., *J. pr.* [2] **38**, 338). Aus α-Propionyl-propionitril und konz. wäßr. Ammoniak in der Kälte (v. M., *J. pr.* [2] **38**, 340) oder beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (Bouveault, *Bl.* [3] 4, 639). — Tafeln. F: 47—48°; Kp: 257—258° (unkorr.); wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (v. M., *J. pr.* [2] **38**, 338). — Zerfällt bei 330—340° in 2 Mol. Propionitril (v. M., *J. pr.* [2] **38**, 339). Durch Einw. von Natrium auf geschmolzenes Dipropionitril entstehen Propionitril und Kyanäthin $C_2H_5\cdot C{<}{N\cdot C(C_2H_5) \atop N:C(NH_2)}{>}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3565) (v. M., *J. pr.* [2] **38**, 341). Dipropionitril wird in alkoholischer Lösung durch Natrium zu Propylamin reduziert (v. M., *J. pr.* [2] **38**, 341). Salzsaures Hydroxylamin erzeugt 5-Amino-4-methyl-3-äthyl isoxazol (Syst. No. 4272) (Burns, *J. pr.* [2] **47**, 128). Dipropionitril zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von α-Propionyl-propionsäure-nitril, HCN, CO_2, NH_3 und anderen Produkten (v. M., *J. pr.* [2] **39**, 191). Wird von kalter konz. Salzsäure in NH_3 und α-Propionyl-propionitril zerlegt; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° entstehen Diäthylketon, CO_2 und NH_3 (E. v. M., *J. pr.* [2] **38**, 339, 340). Benzoylchlorid erzeugt mit Dipropionitril selbst Benzoyldipropionitril (s. u.), mit der Natriumverbindung des Dipropionitrils Isobenzoyldipropionitril (s. u.) (Burns, *J. pr.* [2] **43**, 406; **47**, 106, 111). Beim Schmelzen von Dipropionitril mit Phthalsäureanhydrid entstehen Phthalimid und α-Propionyl-propionitril (Burns, *J. pr.* [2] **43**, 408; **47**, 120). Dipropionitril liefert mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat eine Verbindung $C_{12}H_{14}N_4$ (?) (gelbe Prismen; F: 151°; beständig gegen Salzsäure) (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 103).

Acetyldipropionitril $C_8H_{12}ON_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 11 g Dipropionitril in trocknem Äther mit 8 g Acetylchlorid (Burns, *J. pr.* [2] **47**, 111). — Öl. Destilliert nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Säuren.

Benzoyldipropionitril $C_{13}H_{14}ON_2 = {C_2H_5\cdot C:N- \atop CH_3\cdot C(CN)}{>}C(OH)\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Beim Kochen einer Lösung von 11 g Dipropionitril in absolutem Äther mit 14 g Benzoylchlorid (Burns, *J. pr.* [2] **43**, 406; **47**, 106). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol. — Löst sich in Säuren auf. Wird von Kalilauge bei 160° nicht verändert. PCl_5 erzeugt einen Körper $C_{13}H_{13}N_2Cl$ (s. u.). — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther) oder Prismen (aus Salzsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Leicht löslich in Alkohol, wird durch Wasser zersetzt (B., *J. pr.* [2] **43**, 407; **47**, 106). — $C_{13}H_{14}ON_2 + HNO_3$. Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt (B., *J. pr.* [2] 47, 107).

Verbindung $C_{13}H_{13}N_2Cl$. *B.* Beim Vermischen von Benzoyldipropionitril mit Phosphorpentachlorid (Burns, *J. pr.* [2] **47**, 108). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97°. Löslich in Alkohol. — Konz. Salzsäure erzeugt bei 160° Benzoyldipropionitril. Beim Kochen mit alkoh Kalilauge entsteht die Verbindung $C_{15}H_{18}ON_2$ (s. u.). — $C_{13}H_{13}N_2Cl + HCl$. Große Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

Verbindung $C_{15}H_{18}ON_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen der Verbindung $C_{13}H_{13}N_2Cl$ (s. o.) mit alkoholischem Kali (Burns, *J. pr.* [2] **47**, 108). — Krystallwarzen (aus Äther). F: 55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° wird Benzoyldipropionitril (s. o.) gebildet. — $C_{15}H_{18}ON_2 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Wasser zersetzt.

Isobenzoyldipropionitril $C_{13}H_{14}ON_2 = C_2H_5\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus Natriumdipropionitril, verteilt in Petroläther, und Benzoylchlorid (Burns, *J. pr.* [2] **47**, 111). — Strohgelbes Öl. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

α-Brom-β-oxo-α-methyl-n-valeriansäure-äthylester, α-Brom-α-propionyl-propionsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = C_2H_5\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Hantzsch, Wohlbrück, *B.* **20**, 1322. — *B.* Beim Eintröpfeln von 2 At.-Gew. Brom in eine

Lösung von α-Propionyl-propionsäure-äthylester in absolutem Äther (ISRAEL, *A.* **231**, 207). — Rötlichgelbe, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit. D^{15}: 1,337 (I.). — Liefert mit Natrium eine bei 240—260° siedende dickflüssige Verbindung $C_8H_{12}O_3$ (?) (I.). Wird bei 100° in α-Propionyl-acrylsäure (Syst. No. 282) umgewandelt (H., W., *B.* **20**, 1322).

x.x-Dibrom-β-oxo-α-methyl-n-valeriansäure-äthylester, x.x-Dibrom-α-propionyl-propionsäure-äthylester $C_8H_{12}O_3Br_2 = C_5H_7OBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 4 At.-Gew. Brom in eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Propionyl-propionsäure-äthylester (ISRAEL, *A.* **231**, 208). — Stechend riechende, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit. D^{15}: 1,611. — Liefert mit alkoholischem Ammoniak eine Verbindung $C_8H_{15}O_4N$ (?).

5. ***2-Methyl-pentanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-pentan-β-carbonsäure, γ-Oxo-α-methyl-n-valeriansäure, β-Acetyl-isobuttersäure, α-Methyl-lävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-lävulinaldehyddioxim mit Kalilauge (ZANETTI, *G.* **21** II, 28). Aus 2-Methyl-pentenolid-(4.1) $C_6H_8O_2$ verschiedener Herkunft (Syst. No. 2460) beim Kochen mit Basen (BÉHAL, *C. r.* **132**, 343; *Bl.* [3] **25**, 245; FITTIG, KRAUS, *A.* **353**, 22). Die Säure entsteht neben ihrem Äthylester und CO_2 beim Kochen von α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* **206**, 322; FITTIG, GOTTSTEIN, *A.* **216**, 32). Die Säure entsteht beim Erwärmen von α-Methyl-β.β-diacetyl-propionsäure-äthylester mit Natronlauge (D: 1,33) (MARCH, *C. r.* **134**, 180; *A. ch.* [7] **26**, 323). — Farbloses hygroskopisches Öl von süßlichem Geruch. Kp_{40}: 165° (Zers.) (BÉ.); Kp_3: 153—156° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 1454). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (BI.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 2-Methyl-pentenolid-(4.1) über (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1163; BÉHAL, *C. r.* **132**, 343; *Bl.* [3] **25**, 245). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Brenzweinsäure, etwas Oxalsäure und Kohlensäure (BI.). Wird von Natriumamalgam und Wasser zu 2-Methyl-pentanolid-(4.1) reduziert (F., G.). Liefert mit Semicarbazid eine aus absolutem Alkohol krystallisierende Verbindung [F: 191—192° (BÉ.), 191° (M.)]. — $Ca(C_6H_9O_3)_2$. Hellgelbes hygroskopisches Pulver (FI., KR.). — $Ba(C_6H_9O_3)_2$. Hellgelbes hygroskopisches Pulver (FI., KR.).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der freien Säure, Alkohol und Schwefelsäure (BISCHOFF, *A.* **206**, 323). Entsteht neben der freien Säure beim Kochen von α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Salzsäure (BI.). Bei Einw. von Natriumäthylat auf α-Methyl-β.β-diacetyl-propionsäure-äthylester (MARCH, *C. r.* **134**, 179; *A. ch.* [7] **26**, 321). — Flüssig. Kp: 206—208° (BI.), 204—206° (M.). Unlöslich in Wasser (BI.).

6. ***2-Methyl-pentanon-(3)-säure-(5), β-Oxo-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxo-isocapronsäure, γ.γ-Dimethyl-acetessigsäure, Isobutyrylessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isopropylpropiolsäure und 3 Mol.-Gew. siedender alkoholischer Kalilauge (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 753; *Bl.* [3] **29**, 668). Der Äthylester bildet sich beim Erhitzen von Isobutyrylacetessigester mit wäßr. Natronlauge (BOUVEAULT, *C. r.* **131**, 47) oder mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1270 Anm. 1). — In rohem Zustand syrupöse Flüssigkeit (M., DE.).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isobutyrylessigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 754; *Bl.* [3] **29**, 668). Weitere Bildungsweisen s. bei der Säure. — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 93—94° (BOUVEAULT, *C. r.* **131**, 47); Kp_{10}: 76—78°; Kp_{15}: 86—87°; D^0: 1,002 (M., DE.). — Wird durch verdünnte Alkalien leicht in Methylisopropylketon, Alkohol und Kohlendioxyd gespalten (B.). Gibt mit Benzalacetophenon und Natriumalkoholat die Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1322) (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1270 Anm. 1). Durch Kondensation von Natrium-Isobutyrylessigester mit Benzalmalonsäurediäthylester entsteht 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 1357) (DIE., K.). — Kupferverbindung. Prismen (aus 95%igem Alkohol). Löslich in Chloroform (M., DE.).

7. ***2-Methyl-pentanon-(4)-säure-(5), α-Oxo-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, α-Oxo-isocapronsäure, Isovalerylameisensäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *Darst.* Aus Isobutylacetessigester bereitet man durch Bleikammerkrystalle in konz. Schwefelsäure den α-Oximino-isocapronsäureester, aus dem durch Bleikammerkrystalle in 85%iger Ameisensäure der α-Oxo-isocapronsäureester gewonnen wird; letzteren Ester verseift man mit Alkalilaugen, besser noch mit reinem Wasser bei 150—160° (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1151; vgl. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1142). — F: —1,5°; Kp_{15}: 84° bis 85° (LO.).

2-Methyl-pentanoxim-(4)-säure-(5), α-Isonitroso-isobutylessigsäure, α-Oximino-isocapronsäure $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Amids (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1557). Der Äthylester entsteht aus Isobutylacetessigester und Bleikammerkrystallen, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure; man verseift mit wäßr. Kalilauge (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1073). — Nadeln (aus Äther). F: 159—160° (v. M., P.); F: 153—154° (korr.) (Zers.) (Lo.). — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich (Lo.). — $AgC_6H_{10}O_3N$. Nadeln, löslich in siedendem Wasser (v. M., P.; Lo.).

Semicarbazon der α-Oxo-isocapronsäure $C_7H_{13}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystallpulver (aus siedendem stark verdünntem Alkohol). F: 205° (korr.; Quecksilberbad). Sehr wenig löslich in allen Lösungmitteln (Lo., *Bl.* [3] **31**, 1152).

α-Oxo-isocapronsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben bei der Säure (Lo., *Bl.* [3] **31**, 1151). — Farblose Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Kp_{11}: 74°; Kp_{25}: 93°. — Wird bei der Destillation teilweise verseift.

α-Oximino-isocapronsäure-äthylester $C_8H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben bei α-Oximino-isocapronsäure. — F: 60°; Kp_{12}: 142° (Lo., *Bl.* [3] **31**, 1073).

Semicarbazon des α-Oxo-isocapronsäure-äthylesters $C_9H_{17}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Benzol + absolutem Alkohol). F: 158—159° (korr.; Quecksilberbad). Schwer löslich in Petroläther (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1151).

2-Methyl-pentanoxim-(4)-amid-(5), α-Oximino-isocapronsäure-amid $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Stehen von α-Hydroxylamino-isocapronitril mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1556). — Tafeln (aus Äther). F: 146—147°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig; schwer löslich in Benzol; unlöslich in Petroläther.

2-Methyl-pentanon-(4)-nitril-(5), α-Oxo-isocapronitril, Isovalerylcyanid $C_6H_9ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Isovalerylchlorid mit Silbercyanid auf 110° (HÜBNER, *A.* **131**, 74). — Flüssig. Kp: 145—150°. Leichter als Wasser. — Zerfällt durch Zink und verdünnte Schwefelsäure in Blausäure und Isovaleriansäure.

8. ***3-Methyl-pentanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-β-methyl-butan-α-carbonsäure, α-Oxo-β-methyl-n-valeriansäure, Methyläthylbrenztraubensäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyläthyloxalessigester und verdünnter Schwefelsäure (1:9) beim Sieden (MEBUS, *M.* **26**, 488). Der Äthylester entsteht bei Einw. von nascenter salpetriger Säure auf α-Oximino-β-methyl-n-valeriansäure-äthylester; man verseift durch 7—8-stündiges Erhitzen mit Wasser unter Druck (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 116; Lo., *Bl.* [3] **35**, 964). — Krystalle. Riecht nach Süßholzextrakt. F: 30,5° (M.), 35° (Lo.). Kp_{21}: 90° (M.); Kp_{15}: 84° (Lo.). Ziemlich leicht flüchtig, besonders mit Wasserdampf (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). — Mit Natriumamalgam entsteht α-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure (M.). — $AgC_6H_9O_3$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (M.). — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser; fast unlöslich in Alkohol und Äther (M.).

3-Methyl-pentanoxim-(2)-säure-(1), α-Oximino-β-methyl-n-valeriansäure, Methyläthylbrenztraubensäure-oxim $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen ihres Äthylesters (s. u.) mit wäßr. Kalilauge (B., Lo., *C. r.* **141**, 116; Lo., *Bl.* [3] **35**, 963). — Schmilzt bei 164° (korr.) unter Zersetzung und Sublimation.

Methyläthylbrenztraubensäure-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 165° (Lo., *Bl.* [3] **35**, 965).

Methyläthylbrenztraubensäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die freie Säure. — Farblose Flüssigkeit; Kp_{15}: 78—79°; D: 0,988 (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 141, 116; Lo., *Bl.* [3] **35**, 964).

α-Oximino-β-methyl-n-valeriansäure-äthylester, Methyläthylbrenztraubensäure-äthylester-oxim $C_8H_{15}O_3N = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylsulfat auf sek.-Butyl-acetessigester in schwefelsaurer Lösung, neben Essigsäure und geringen Mengen von Methyläthylbrenztraubensäureäthylester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 116; *Bl.* [3] **35**, 963). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{10}: 133—134°. D_4^0: 1,042. — Geht bei der Einw. von nascenter salpetriger Säure in Methyläthylbrenztraubensäure-äthylester über. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entsteht α-Amino-β-methyl-n-valeriansäureester $C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Methyläthylbrenztraubensäure-äthylester-semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 82—83° (Quecksilberbad). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.*

141, 116; Lo., *Bl.* [3] 35, 964). — Geht bei der Einw. von Kalilauge auf dem Wasserbade in die Verbindung $OC<\begin{smallmatrix}NH-N\\NH-CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3888) über.

9. ***3-Methyl-pentanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-β-methyl-butan-α-carbonsäure, β-Acetyl-buttersäure, β-Methyl-lävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Säure entsteht, neben ihrem Äthylester und CO_2, beim Kochen von α-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Barytwasser oder Salzsäure (Bischoff, *A.* **206**, 331; Blaise, *C. r.* 130, 1718; *Bl.* [3] **23**, 920). Der Äthylester entsteht durch 5-stündiges Erhitzen von 18,6 g β.β-Diacetyl-propionsäureester, 2,3 g Natrium, 17 g Methyljodid und 50 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler; man verseift mit konz. Natronlauge (March, *A. ch.* [7] **26**, 306). — *Darst.* Man kondensiert Natrium-α-Methyl-acetessigester mit Bromessigester und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Erhitzen mit Salzsäure (Blaise, *Bl.* [3] **23**, 920). — Erstarrt bei —12° blättrig-krystallinisch, wird aber unter 0° wieder flüssig (Bl.). Kp: 241—242° (Bl.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Bl.). Sehr hygroskopisch; oxydiert sich an der Luft (Bl.). — Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure CO_2, Brenzweinsäure und wenig Oxalsäure (Bl.). Geht durch Kondensation mit HCN in ein Gemisch der beiden stereoisomeren α.β-Dimethyl-glutolactonsäurenitrile $CH_3\cdot C(CN)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO$ (mit O-Brücke zwischen C(CN) und CO) (Syst. No. 2619) über (Bl.). — $Zn(C_6H_9O_3)_2$ (bei 100°). Warzen (aus Alkohol) (Bl.).

Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 197° (Zers.) (Blaise, *C. r.* 130, 1718; *Bl.* [3] **23**, 920; March, *A. ch.* [7] **26**, 307).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die freie Säure. — Ölig. Kp: 204—206° (Bischoff, *A.* **206**, 334; March, *A. ch.* [7] **26**, 306); Kp_{30}: 110° (M.).

10. ***3-Methylsäure-pentanon-(2), β-Oxo-pentan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-buttersäure, β-Oxo-α-äthyl-buttersäure, α-Äthyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

α-Äthyl-acetessigsäure-methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Acetessigsäuremethylester und Äthyljodid bei 170° (Brandes, *J.* **1866**, 306). Durch Vermischen von Acetessigsäuremethylester mit methylalkoholischem Natriummethylat und Äthyljodid (Peters, *A.* **257**, 342). Entsteht auch beim Erwärmen von Acetessigsäureäthylester mit methylalkoholischem Natriummethylat und Äthyljodid (P., *A.* **257**, 356). — Öl. Kp: 189,7° (korr.); D^{14}: 0,995 (B.). — Verbindet sich mit gasförmigem Ammoniak zu β-Amino-α-äthyl-crotonsäure-methylester (S. 693) (Conrad, Epstein, *B.* **20**, 3055; vgl. B.), bei mehrtägigem Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak zu α-Äthyl-acetessigsäure-amid (S. 693) und β-Amino-α-äthyl-crotonsäure-methylester (P.; H. Meyer, *M.* **27**, 1089).

β-Imino-α-äthyl-buttersäure-methylester bezw. β-Amino-α-äthyl-crotonsäure-methylester $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäuremethylester und Ammoniakgas (Conrad, Epstein, *B.* **20**, 3054; vgl. Brandes, *J.* **1866**, 306). — Erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen. F: 36—37° (C., E.).

α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester, Äthylacetessigester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Natracetessigester mit Äthyljodid auf 160—170° (Geuther, *Ar.* **166**, 104; **175**, 48; *J.* **1863**, 324; **1865**, 303), auf 100° (Frankland, Duppa, *J.* **1865**, 305; *A.* **138**, 208, 214). Aus Natracetessigester in Äther oder Benzol mit Äthyljodid in der Wärme (J. Wislicenus, *A.* **186**, 187). — *Darst.* Man löst 5,7 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol, setzt 32,5 g Acetessigester und 40 g Äthyljodid hinzu, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, destilliert möglichst viel Alkohol ab, fügt zum Rückstand (mehr als die zur Lösung des Natriumjodids erforderliche Menge) Wasser, entwässert die Ölschicht mit Natriumsulfat und rektifiziert (Conrad, Limpach, *A.* **192**, 155; vgl. v. Miller, *A.* **200**, 281 Anm.); das Rohprodukt wird vom Acetessigester durch Ausschütteln mit Ammoniak und vom Diäthylacetessigester durch Verrühren mit konz. Kalilauge befreit, wodurch ein Krystallbrei des Kaliumsalzes des Monoäthylacetessigesters gebildet wird (Michael, *B.* **38**, 2093). Darst. durch allmähliches Eintragen von fein gepulvertem Ätzkali in ein Gemisch von Acetessigester und Äthyljodid: Michael, *J. pr.* [2] **72**, 553.

Öl von sehr angenehmem Geruch und gewürzhaftem Geschmack (Fr., Dup.). Kp: 198° (korr.) (Geuther, *Ar.* **166**, 104; *J.* **1863**, 324), 196,6° (Goldschmidt, Scholz, *B.* **40**, 633), 197,7—198,8° (korr.) (Perkin, *Soc.* **61**, 837); Kp_{769}: 197—198° (korr.) (Michael, *B.* **38**, 2094); Kp_{16}: 94—95° (Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 132); Kp_{12-13}: 82—83° (Go., Sch.). D^{12}: 0,998 (Geu.);

D^{16}: 0,9834 (FR., DUP., *J.* **1865**, 307; *A.* **138**, 216); D_4^{25}: 0,9754 (DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1922; *Ph. Ch.* **66**, 156); D_4^4: 0,9937; D_{10}^{10}: 0,9879; D_{15}^{15}: 0,9838; D_{20}^{20}: 0,9800; D_{25}^{25}: 0,9767 (PERK.); $D_4^{18,7}$: 0,9869; D_4^{20}: 0,9856 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140). — Etwas löslich in Wasser, in kaltem mehr als in heißem (GEU., *Ar.* **175**, 50; *J.* **1865**, 303); die kaltgesättigte Lösung ist ca. 0,04-fach normal (GO., SCH., *B.* **40**, 633). Mischbar mit Alkohol und Äther (FR., DUP.). — $n_\alpha^{18,7}$: 1,42027; $n_D^{18,7}$: 1,42256; $n_\beta^{18,7}$: 1,42812; $n_\gamma^{18,7}$: 1,43270 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 141). Molekular-Refraktion und -Dispersion: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 145, 162, 163. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **85**, 1035. Viscosität: DUNSTAN, STUBBS. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *C. r.* **149**, 510. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **61**, 837. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* **24**, 2030.

Natrium löst sich in Äthylacetessigester unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der Verbindung $NaC_8H_{13}O_3$ (S. 693) (J. WISLICENUS, *A.* **186**, 189). Aus der Lösung in wäßr. Alkalilauge läßt sich der Äthylacetessigester durch Äther ausziehen (BRÜHL, *B.* **36**, 4291). — Äthylacetessigester liefert bei der Reduktion in wäßr.-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam β-Oxy-α-äthyl-buttersäure (WALDSCHMIDT, *A.* **188**, 240; FITTIG, BORSTELMANN, LURIE, *A.* **334**, 112). Bei der Einwirkung von Chlor entsteht α-Chlor-α-äthyl-acetessigester neben einem höher chlorierten Produkt (CONRAD, *A.* **186**, 241). Durch Behandeln mit Brom in ätherischer Lösung sind Mono-, Di- und Tribrom-äthylacetessigester erhalten worden (WEDEL, *A.* **219**, 100). Aus Äthyl-acetessigester und 3—4 Volumen konzentriertem wäßr. Ammoniak entstehen in der Kälte β-Amino-α-äthyl-crotonsäure-äthylester und α-Äthyl-acetessigsäureamid (GEUTHER, *Ar.* **166**, 105; *J.* **1863**, 324; *J. pr.* [2] **3**, 450; ISBERT, *A.* **234**, 170; PETERS, *A.* **257**, 346; vgl. H. MEYER, *M.* **27**, 1089). Bei mehrstündigem Stehen der Lösung in mehr als 10 Volumen konz. wäßr. Ammoniak entsteht nur das Amid (H. M.). Erhitzt man Äthylacetessigester mehrere Tage mit 4—5 Volumen konz. wäßr. Ammoniak auf 100—120°, so erhält man Methylpropylketon neben einer höher (bei 200—215°) siedenden Flüssigkeit (GEU., *J. pr.* [2] **3**, 453). Äthylacetessigester gibt mit Hydroxylamin in wäßr.-alkoholischer Lösung β-Oximino-α-äthyl-buttersäure-äthylester (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2997). Fügt man 1 Mol.-Gew. PCl_5 nach und nach zu 1 Mol.-Gew. Äthylacetessigester, läßt die Reaktion ohne Wärmezufuhr zu Ende gehen und vermischt die nur wenig gefärbte Reaktionsmasse mit Wasser, so erhält man einen öligen Ester, der bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die bei 74—75° schmelzende β-Chlor-α-äthyl-crotonsäure $CH_3 \cdot CCl:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ liefert (DEMARÇAY, *C. r.* **84**, 1087); läßt man hingegen 1 Mol.-Gew. Äthylacetessigester zu etwas mehr als 2 Mol.-Gew. PCl_5 fließen, beendet die Reaktion durch Erhitzen bis 70° und gießt die rotbraun gewordene Reaktionsmasse in Wasser, so erhält man bei der Destillation mit Wasserdampf die bei 49,5° schmelzende β-Chlor-α-äthyl-crotonsäure $CH_3 \cdot CCl: C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ neben Chloräthylacetessigester und Dichloräthylacetessigester (KOLL, *A.* **249**, 304, 313; vgl. ISBERT, *A.* **234**, 181). Geschwindigkeit der Verseifung mit sehr verdünnter Natronlauge, Diäthylamin und Piperidin: GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* **40**, 631, 635. Äthylacetessigester wird durch siedende Natron- oder Kalilauge, noch leichter durch Barytwasser oder alkoholisches Kali in Methylpropylketon, Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt (FRANKLAND, DUPPA, *J.* **1865**, 307; *A.* **138**, 216). Erhitzen mit alkoholischem Kali bewirkt neben der „Ketonspaltung" (Bildung von CO_2 und Methylpropylketon) in um so größerem Umfang „Säurespaltung" (Bildung von Essigsäure und Buttersäure), je höher die Konzentration des Alkalis ist (J. WISLICENUS, *A.* **190**, 265, 273). Äthylacetessigester wird schon durch Einwirkung von 1 Äquivalent Natriumäthylat beim Kochen in absolutem Alkohol fast vollständig in Essigester und Buttersäureester gespalten (DIECKMANN, *B.* **33**, 2672, 2682); erhitzt man Äthylacetessigester mit trocknem Natriumalkoholat, so entsteht neben diesen Estern noch buttersaures, essigsaures und kohlensaures Natrium, aber kein dehydracetsaures Salz (WIS., *A.* **186**, 201, 208; vgl. F., D.; auch GEU., *J.* **1868**, 514). Zur Ketonspaltung vgl. auch MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3177. Äthylacetessigester gibt beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und konz. Salpetersäure) unter Eiskühlung den α-Nitroso-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 286) (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1895). Versetzt man eine Lösung von Äthylacetessigester mit 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit und darauf unter Kühlung mit Schwefelsäure, so erhält man Isonitroso-methylpropylketon (Bd. I, S. 776) (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 323). Äthylacetessigester gibt mit Nitrosylschwefelsäure in konz. schwefelsaurer Lösung glatt α-Oximino-buttersäureester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1055; LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1071). — Die Natriumverbindung des Äthylacetessigesters liefert mit Äthyljodid Diäthylacetessigester (J. WISLICENUS, *A.* **186**, 190; CONRAD, LIMPACH, *A.* **192**, 156; JAMES, *A.* **226**, 205). Durch Einw. von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemisch von α-Äthyl-acetessigester und Äthylmercaptan entsteht α-Äthyl-acetessigester-diäthylmercaptol (POSNER, *B.* **32**, 2808). Zur Reaktion zwischen Natrium-Äthylacetessigester und Chloressigester vgl. MICHAEL, *B.* **38**, 3230. Die Natriumverbindung liefert mit Phenylisocyanat in Äther eine Verbindung $C_{25}H_{21}O_4N_3$ (s. bei Phenylisocyanat, Syst. No. 1640) neben Tris-phenylisocyanat (MICHAEL, *B.* **38**, 37). Beim Erhitzen von Äthylacetessigester mit m-Phenylendiamin entsteht 2-Oxy-

5(oder 7)-amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin (Syst. No. 3423) (Byvanck, *B.* **31**, 2145). Äthylacetessigester liefert beim Erhitzen mit 3.4-Dimethyl-pyrazolon im Rohr auf 200—210° die Verbindung $N\!\left\langle\begin{array}{l} C(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot C(CH_3){:}C\cdot C_2H_5 \\ N\text{———}\,C\text{ — }O\text{ ——— }CO \end{array}\right.$ (Syst. No. 4547) (Wolff, Schreiner, *B.* **41**, 556).

Die wäßr. Lösung von Äthylacetessigester färbt sich mit Eisenchlorid nach einiger Zeit blau (Geuther, *Ar.* **175**, 50; *J.* **1865**, 303).

$NaC_8H_{13}O_3$. *B.* Durch Auflösen von Natrium in Äthylacetessigester bei Gegenwart von Äther oder Benzol (J. Wislicenus, *A.* **186**, 189). Aus Äthylacetessigester beim Vermischen mit alkoholischem Natriumäthylat (Conrad, Limpach, *A.* **192**, 154). *Darst.*: Man versetzt die Lösung von 1 Volumen Äthylacetessigester in 3—4 Volumen absolutem Äther (oder Benzol) mit der äquivalenten Menge Natrium (James, *A.* **226**, 204). Man schüttelt eine Lösung des Esters in viel wasserfreiem Äther bei 0° mit völlig trocknem Ätznatron (Elion, *R.* **3**, 234). Amorph (El.). Leicht löslich in Äther und Benzol (Wis.). — $NaC_8H_{13}O_3 + H_2O$. *B.* Man versetzt die ätherische Lösung des Natriumsalzes mit 1 Mol.-Gew. Wasser (El.). Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich beim Schütteln mit trocknem Äther und festem Natron, dabei wieder in das wasserfreie Salz übergehend. — $CuC_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C(O\cdot Cu\cdot O\cdot C_2H_5){:}C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus alkoholischem Natriumäthylat, Äthylacetessigester und alkoholischem Kupferchlorid (Michael, *B.* **38**, 2089). Grasgrünes Pulver. Schwer löslich. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 188—189° unter Zersetzung.

β-Imino-α-äthyl-buttersäure-äthylester bezw. **β-Amino-α-äthyl-crotonsäure-äthylester** $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot C({:}NH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2){:}C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Volum α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester und 3—4 Volumen konz. wäßr. Ammoniak, neben α-Äthyl-acetessigsäure-amid (Geuther, *Ar.* **166**, 105; *J.* **1863**, 324; *J. pr.* [2] **3**, 450; Isbert, *A.* **234**, 170; Peters, *A.* **257**, 346; vgl. H. Meyer, *M.* **27**, 1089). — Pfefferminzartig riechende Tafeln. F: 59,5° (Geu., *Ar.* **166**, 106; *J.* **1863**, 325), 60° (P.). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Geu., *Ar.* **166**, 106; *J.* **1863**, 324). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entstehen neben anderen Produkten Methylpropylketon und α-Äthyl-acetessigsäure-amid (Geu., *J. pr.* [2] **3**, 451). Wird von verdünnter Salzsäure unter Bildung von Äthylacetessigester gespalten (Geu., *J. pr.* [2] **3**, 451).

β-Oximino-α-äthyl-buttersäure-äthylester, α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-oxim $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylacetessigester und Hydroxylamin in wäßr.-alkoholischer Lösung (Westenberger, *B.* **16**, 2997). — Öl von unangenehmem Geruch.

Bis-[α-äthyl-acetessigsäure-äthylester]-Derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{19}H_{32}O_6N_4 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus Malonsäuredihydrazid und Äthylacetessigester (Bülow, Bozenhardt, *B.* **42**, 4799). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 106—106,5°.

α-Äthyl-acetessigsäure-isobutylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylacetessigsäureäthylester mit Isobutylalkohol und etwas Natrium bei gelinder Wärme (Peters, *A.* **257**, 357). — Kp: 211—215° (unkorr.).

α-Äthyl-acetessigsäure-isoamylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Acetessigsäureisoamylesters und Äthyljodid durch längeres Erwärmen (Conrad, *A.* **186**, 231). Aus α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester, Isoamylalkohol und wenig Natrium bei gelinder Wärme (Peters, *A.* **257**, 358). — Kp: 233—236° (C.), 226° bis 230° (unkorr.) (P.). $D^{16}_{11,5}$: 0,937 (C.).

α-Äthyl-acetessigsäure-amid $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen der Lösung von α-Äthyl-acetessigsäure-methyl- oder -äthylester in mehr als 10 Volumen konz. wäßr. Ammoniak (H. Meyer, *M.* **27**, 1089; vgl. Geuther, *Ar.* **166**, 105; *J.* **1863**, 324; *J. pr.* [2] **3**, 450; Isbert, *A.* **234**, 170; Peters, *A.* **257**, 346). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol, Äther oder Benzol) (I.; M.). F: 90° (G.; I.), 95—96° (P.; M.). Sublimiert bei 100° in Nadeln (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Alkohol und heißem Benzol (G.; P.), wenig in Petroläther (P.), sehr wenig in kaltem Benzol (M.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Bildung von Äthylaceton, CO_2 und NH_3 (I.). Diese Produkte entstehen auch beim Erhitzen des Amids mit Wasser auf 200° und beim Behandeln desselben mit HCl oder mit P_2O_5, $ZnCl_2$, PCl_5 und beim Glühen mit Natronkalk (I.; vgl. G., *J. pr.* [2] **3**, 452). Beim Erhitzen mit 2 Tln. festem KOH auf 100° erfolgt Zerfall unter Bildung von NH_3, Essigsäure und Buttersäure (I.).

α-Äthyl-acetessigsäure-nitril $C_6H_9ON = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. Kp_{13}: 80° (Mohr, *J. pr.* [2] **75**, 551).

α-Chlor-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CCl(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. SOMMELET, *Bl.* [4] **1**, 379; **9**, 33. — *B.* Entsteht vielleicht beim Einleiten von Chlor in α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester (CONRAD, *A.* **186**, 241). Entsteht bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester auf 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid neben anderen Produkten (ISBERT, *A.* **234**, 181; KOLL, *A.* **249**, 304, 313). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 192,5° (korr.) (I.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (I.). D^{15}: 1,0523 (I.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° in Methyl-[α-chlor-propyl]-keton, Alkohol und CO_2 (C.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat α-Äthoxy-α-äthyl-acetessigester (Syst. No. 318) (I.).

α-Chlor-α-äthyl-acetessigsäure-isoamylester $C_{11}H_{19}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CCl(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäure-isoamylester durch Chlorieren (CONRAD, *A.* **186**, 243). — Öl. Schwerer als Wasser.

x.x-Dichlor-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{12}O_3Cl_2 = C_5H_7OCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (ISBERT, *A.* **234**, 181; KOLL, *A.* **249**, 304, 313). — Flüssig. Kp: 220—225° (I.), 220—224° (K.). D^{15}: 1,183 (I.).

x-Brom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = C_5H_8OBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (wahrscheinlich γ-Brom-α-äthyl-acetessigester $CH_2Br\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, vielleicht im Gemisch mit α-Brom-α-äthyl-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; vgl.: FREER, *Am.* **17**, 790; CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **29**, 1046). — *B.* Durch vorsichtige Bromierung von Äthylacetessigester bei Gegenwart von etwas Wasser mit der berechneten Menge Brom (DEMARÇAY, *Bl.* [2] **27**, 484; *A. ch.* [5] **20**, 439, 465). Aus 1 Mol.-Gew. Äthylacetessigester in absolutem Äther und 2 At.-Gew. Brom unter Kühlung (WEDEL, *A.* **219**, 101) oder besser in Chloroform (NEF, *A.* **266**, 94). Aus Natrium-Äthylacetessigester, verteilt in absolutem Äther, mit Brom (NEF). — Flüssig. Kp_{22}: 110°; Kp_{50}: 131° (NEF). Löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser (W.). — Zerfällt bei 100° im geschlossenen Rohr glatt in C_2H_5Br und α-Äthyl-tetronsäure $\begin{matrix}C_2H_5\cdot CH\cdot CO \\ CO\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2475) (W.; NEF). Die gleiche Verbindung entsteht beim Behandeln von Brom-α-äthyl-acetessigester mit Kalilauge (D.).

α-[β-Brom-äthyl]-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von 1 Volum Äthylenacetessigester $\begin{matrix}CH_3\cdot CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}$ in 3 Volumen Bromwasserstoffsäure (D: 1,85), unter starker Abkühlung (FREER, PERKIN, *Soc.* **51**, 833). — Campherähnlich riechendes Öl. Nicht destillierbar. Zersetzt sich langsam an der Luft. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig in Äthylacetessigester umgewandelt. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in γ-Acetyl-propylalkohol (Bd. I, 831), Alkohol, CO_2 und HBr.

x.x-Dibrom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{12}O_3Br_2 = C_5H_7OBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthylacetessigester und 4 At.-Gew. Brom in äther. Lösung (WEDEL, *A.* **219**, 102). — Gelbliches, fruchtähnlich riechendes Öl. D: 1,635. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

x.x.x-Tribrom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3Br_3 = C_5H_6OBr_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthylacetessigester und 6 At.-Gew. Brom in äther. Lösung (WEDEL, *A.* **219**, 103). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. D: 1,860. — Wird von Brom in der Kälte nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit Brom scheint ein Tetrabromderivat zu entstehen.

β.β-Bis-äthylthio-α-äthyl-buttersäure-äthylester, Äthylacetessigester-diäthylmercaptol $C_{12}H_{24}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Äthylacetessigester und Äthylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2808; AUTENRIETH, *A.* **259**, 368). — Stark riechendes Öl. Kp_{39}: 138°; Kp_{49}: 152° (P.). D_{15}^{15}: 1,0077 (P.). n_D^{15}: 1,49394 (P.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung das entsprechende Sulfon (S. 695) (AU.). Bei längerem Kochen mit Natronlauge entsteht β-Äthylthio-α-äthyl-crotonsäure (S. 380) (P.).

β.β-Bis-äthylsulfon-α-äthyl-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{24}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Bis-äthylthio-α-äthyl-buttersäure-äthylester mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (AUTENRIETH, *A.* **259**, 368). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 87—88°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird von kalter konz. Kalilauge nicht verändert.

β.β-Bis-isoamylsulfon-α-äthyl-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{36}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Wasserhelles Öl (POSNER, *B.* **34**, 2667). — Liefert bei der Verseifung ein Gemisch von Isopentansulfinsäure und β-Isoamylsulfon-α-äthyl-crotonsäure.

11. ***2.2-Dimethyl-butanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-β-methyl-butan-β-carbonsäure, α-Acetyl-isobuttersäure, β-Oxo-α.α-dimethyl-buttersäure, α.α-Dimethyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln des Äthylesters (s. u.) mit wenig mehr als der berechneten Menge $2^1/_2\,^0/_0$iger Kalilauge (CERESOLE, *B.* **15**, 1871, 1874). — Sehr hygroskopische Krystalle. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Methylisopropylketon und CO_2. — $Ba(C_6H_9O_3)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Gibt in verdünnter Lösung mit wenig Eisenchlorid eine braune Färbung und in konz. Lösung einen braunen Niederschlag. Reduziert beim Kochen Silberlösung.

2.2-Dimethyl-butanoxim-(3)-säure-(1), β-Oximino-α.α-dimethyl-buttersäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben dem entsprechenden Amid (S. 696) beim Kochen des Nitrils mit Kalilauge (WALLACH, *A.* **248**, 165). Der Äthylester entsteht aus Dimethylacetessigester und Hydroxylamin; man verseift mit alkoholischem Natriumäthylat (W., *A.* **248**, 170). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 96—97°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Unbeständig. — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Methylisopropylketoxim und CO_2. — $AgC_6H_{10}O_3N$. Mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser).

α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester, der berechneten Menge Natriumalkoholat und überschüssigem Methyljodid (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 129). Entsteht auch aus Acetessigsäureäthylester, überschüssigem alkoholischem Natriumäthylat und überschüssigem Methyljodid (B., *J. pr.* [2] **50**, 130). — Kp_{14}: 74°; Kp_{754}: 172—173° (Zers.) (B., *J. pr.* [2] **50**, 129); Kp: 175—175,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 826). $D_4^{14,4}$: 1,0045; D_4^{20}: 0,9991 (B., *J. pr.* [2] **50**, 140, 141); D_4^4: 1,0220; D_{10}^{10}: 1,0160; D_{15}^{15}: 1,0118; D_{20}^{20}: 1,0078; D_{25}^{25}: 1,0038 (P.). $n_D^{14,6}$: 1,42370; $n_\alpha^{14,6}$: 1,42150; $n_\gamma^{14,4}$: 1,43344 (B., *J. pr.* [2] **50**, 141). Molekular-Refraktion und -Dispersion: B., *J. pr.* [2] **50**, 145, 162, 163. Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **65**, 826. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure Dimethylmalonsäure, Oxalsäure und die Verbindung

$$O\begin{cases} N{=\!=}C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ N{-\!-}C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \quad \diagdown O \diagup \end{cases}$$

(Syst. No. 4647) (P., *Soc.* **83**, 1219). Reagiert mit Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 110—120° jedoch unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Isobuttersäuremethylester und α.α-Dimethyl-γ-acetyl-acetessigsäure-methylester (S. 757) (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1340). Liefert mit viel wäßr. Ammoniak α.α-Dimethylacetessigsäure-amid (H. MEYER, *M.* **27**, 1085). Geschwindigkeit der Verseifung mit sehr verdünnter Natronlauge: H. MEYER, *M.* **27**, 1096; GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* **40**, 625.

α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester, Dimethylacetessigester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Methyl-acetessigsäure-äthylesters und Methyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *Z.* **1865**, 309; *A.* **138**, 328; H. MEYER, *M.* **27**, 1087). — *Darst.* Man behandelt Acetessigester in absolut-äthylalkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und Methyljodid, fraktioniert den Monomethylacetessigester sorgfältig, trägt ihn in einen großen Überschuß von Alkohol ein, bringt 1 Mol-Gew von verdünntem Natriumäthylat unter Abkühlen hinzu, setzt langsam eine Mischung von etwas mehr als 1 Mol-Gew Methyljodid mit absolutem Äthylalkohol unter Kühlung mit Wasser zu, läßt, nachdem alles CH_3I eingetragen ist, 12 Stunden stehen, gibt Methyljodid zu, wenn die Flüssigkeit nicht neutral geworden ist, destilliert die Hauptmenge des Alkohols und des Methyljodids ab und versetzt mit Wasser (H. MEYER, *M.* **27**, 1088). — Öl von aromatischem Geruch. Kp: 184° (F., D.), 182—183° (M.), 184,8—185° (PERKIN, *Soc.* **65**, 827; **83**, 1231). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (F., D.). D^{16}: 0,9913 (F., D.). D_4^4: 0,9915; D_{10}^{10}: 0,9857; D_{15}^{15}: 0,9813; D_{20}^{20}: 0,9773; D_{25}^{25}: 0,9636 (PERKIN, *Soc.* **65**, 827). Magnetisches Drehungsvermögen: P. — Geschwindigkeit der Verseifung: M. Wird beim Kochen mit Barytwasser (F., D.) oder verdünnter Schwefelsäure (SCHRYVER, *Soc.* **63**, 1336) in Methylisopropylketon, Alkohol und CO_2 zerlegt. Spaltung in Essigester und Isobuttersäureester durch Sieden mit Alkohol in Gegenwart von etwas $NaO \cdot C_2H_5$: DIECKMANN, *B.* **33**, 2681. Gibt mit wäßr. Ammoniak α.α-Dimethyl-acetessigsäure-amid (M.). Kondensiert sich mit Äthylmercaptan unter dem Einfluß trocknen Chlorwasserstoffs zu β.β-Bis-äthylmercapto-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester (POSNER, *B.* **34**, 2669). Die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu Tetramethylhydracrylsäureester $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

und zu Hexamethyl-trimethylenglykol $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (SLAWJANOW, Ж. 39, 140; *C.* 1907 II, 134).

2.2-Dimethyl-butanon-(3)-amid-(1), α.α-Dimethyl-acetessigsäure-amid $C_6H_{11}O_2N$ $= CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methyl- oder -äthylester und konz. wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* 27, 1085, 1088). Aus α-Methyl-acetessigsäure-amid, Natriummethylat und Methyljodid (H. MEYER, *M.* 28, 4). — Krystalle (aus Wasser). F: 120—121°; sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol oder Benzol (M., *M.* 27, 1085).

2.2-Dimethyl-butanoxim-(3)-amid-(1), β-Oximino-α.α-dimethyl-buttersäure-amid $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben der entsprechenden Säure bei vierstündigem Kochen von 12,6 g des Nitrils mit 5,6 g KOH und 80 g Wasser; man schüttelt die Lösung mit viel Äther aus (WALLACH, *A.* 248, 165). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 162—164° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther und Benzol.

2.2-Dimethyl-butanon-(3)-nitril-(1), α.α-Dimethyl-acetessigsäure-nitril C_6H_9ON $= CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Acetyl-propionitrils und Methyljodid (HENRY, *C.* 1900 I, 1123; VAN REYMENANT, *C.* 1901 I, 95). — Gelbe Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Kp: 163—164° (H.; v. R.). Unlöslich in Wasser; D^{13}: 1,008 (v. R.).

2.2-Dimethyl-butanoxim-(3)-nitril-(1), β-Oximino-α.α-dimethyl-buttersäure-nitril $C_6H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Bis-trimethyläthylennitrosat (Bd. I, S. 391) mit 50 ccm Alkohol (von 96%) und der Auflösung von 4 g Cyankalium in möglichst wenig Wasser (WALLACH, *A.* 248, 165; J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* 35, 3726). — Krystalle (aus Ligroin + Petroläther). F: 99—100° (W.). Siedet unter Zersetzung bei 230° (W.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Ligroin (W.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol 3-Amino-2-methyl-butan (TRASCIATTI, *G.* 29 II, 93). Gibt beim Kochen mit Kalilauge β-Oximino-α.α-dimethyl-buttersäure und deren Amid (W.).

4-Chlor-2.2-dimethyl-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, γ-Chlor-α.α-dimethyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester und Sulfurylchlorid (HANTZSCH, SCHIFFER, *B.* 25, 730). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 210—215°. Beim Erwärmen mit Thioharnstoff in wäßr.-alkoholischer Lösung entsteht Aminothiazylisobuttersäureäthylester

S——CH
$H_2N\cdot C:N\cdot C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4330).

4-Brom-2.2-dimethyl-butanon-(3)-säure-(1)-methylester, γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester $C_7H_{11}O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Zutropfen von Brom zu α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester unter Kühlung (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* 30, 856). — Gelbes schweres Öl. Siedet bei 225—230° unter teilweiser Zersetzung (C., GAST, *B.* 31, 2728). — Geht bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak oder wäßr. Ammoniumcarbonat in α.β'-Dioxo-β.β-dimethyl-pyrrolidin über (CONRAD, HOCK, *B.* 32, 1200). Gibt mit Natriummethylat in Methylalkohol unter Kühlung γ-Methoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester (Syst. No. 318) (C., KR.). Mit Kaliumacetat in Methylalkohol entsteht γ-Acetoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester (Syst. No. 318) (C., KR.). Bei der Einw. von Natrium-Malonsäuredimethylester in Äther entsteht neben Äthantetracarbonsäuretetramethylester der Ester $(CH_3\cdot O_2C)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 302) (CONRAD, *B.* 30, 864). Liefert mit Anilin in Äther γ-Anilino-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester (Syst. No. 1657); analog verläuft die Reaktion mit o-Anisidin und p-Toluidin (C., H., *B.* 32, 1206, 1207, 1208). Über die Kondensation mit o-Phenylendiamin vgl. C., H., *B.* 32, 1208.

β.β-Bis-äthylsulfon-α.α-dimethyl-buttersäure $C_{10}H_{20}O_6S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester (S. 697) durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (POSNER, *B.* 34, 2669). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — $BaC_{20}H_{38}O_{12}S_4$.

β.β-Bis-äthylthio-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester, α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester-diäthylmercaptol $C_{12}H_{24}O_2S_2 = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylacetessigester, Äthylmercaptan und trocknem Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* 34, 2669). — Wasserhelle, nicht unzersetzt destillierende Flüssigkeit.

β.β-**Bis-äthylsulfon-*α.α*-dimethyl-buttersäure-äthylester** $C_{12}H_{24}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *α.α*-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester-diäthylmercaptol durch Oxydation mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **34**, 2669). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 131—133°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, Alkohol, schwer in Wasser.

12. ***2.2-Dimethyl-butanon-(3)-säure-(4), α-Oxo-β.β-dimethyl-propan-α-carbonsäure, tert.-Butyl-glyoxylsäure, Trimethylbrenztraubensäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Trimethylessigsäure beim Versetzen von 20 g, unter Wasser befindlichem, Pinakolin $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_3$ mit einer Lösung von 60 g $KMnO_4$ und 20 g NaOH in 2 Liter Wasser; man neutralisiert die vom Braunstein abfiltrierte Lösung, engt ein, übersättigt dann mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus (GLÜCKSMANN, *M.* **10**, 771). Aus p-tert.-Butyl-phenol durch Oxydation mit Permanganat, neben Trimethylessigsäure (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 203). Nadelförmige Krystalle (aus Äther). F: 82° (A., R.). $Kp_{747,4}$: 188,7—189,2° (korr.) (G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther, schwerer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (G.). — Wird von Silberoxyd oder Chromsäuregemisch zu Trimethylessigsäure oxydiert (G.). — $NaC_6H_9O_3$. Lange Platten. Leicht löslich in Wasser (G.). — $AgC_6H_9O_3$. Mikroskopische Schuppen (G.). — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser (G.).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 67—68°; D^0: 0,9716; D^{15}: 0,9583 (CARLINFANTI, *G.* **29** I, 271).

13. ***3-Methyl-2-methylal-butansäure-(1), α-Formyl-isovaleriansäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$.

3-Methyl-2-methylal-butannitril-(1), *α*-Formyl-isovaleriansäure-nitril, *α*-Cyan-isovaleraldehyd $C_6H_9ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(CN) \cdot CHO$. *B.* Aus *α*-Jod-isovaleraldehyd und KCN (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 188). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 137°. D^{15}: 0,911. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung.

6. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$.

1. ***Heptanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-hexan-α-carbonsäure, n-Valeryl-essigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt n-Valerylchlorid mit Natracetessigester um, behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniakgas und fraktioniert das hierbei erhaltene Gemisch von Acetessigester, Valerylessigester, Acetamid und Valeramid (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 1103). — Kp_{15}: 111°.

2. ***Heptanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-hexan-α-carbonsäure, β-Butyryl-propionsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Butyrylbernsteinsäuredimethylester mit 10%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1093). — Plättchen (aus Petroläther). F: 46—47°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***Heptanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-hexan-α-carbonsäure, γ-Propionyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methylsäure-heptanon-(5)-säure-(1) (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 573; *Bl.* [4] **3**, 424). Bei der Oxydation von 1-Äthyl-2-propylon-(2^1)-cyclopenten-(1) mit Kaliumpermanganat (B., KOEHLER, *C. r.* **148**, 853). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 50° (B., M.). Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther (B., M.).

Oxim $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus *γ*-Propionylbuttersäure und $NH_2 \cdot OH$ in Wasser (B., M., *Bl.* [4] **3**, 424). — Krystalle (aus Wasser). F: 118°.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus *γ*-Propionyl-buttersäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (B., M., *Bl.* [4] **3**, 424). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 196°.

***γ*-Propionyl-buttersäure-methylester** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus *γ*-Propionyl-buttersäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (B., M., *Bl.* [4] **3**, 425). — Flüssig. Kp_{10}: 101—102°.

***γ*-Propionyl-buttersäure-äthylester** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *γ*-Propionyl-buttersäure und absolutem Alkohol mittels Schwefelsäure (B., M.,

Bl. [4] 3, 425). — Kp_{14}: 116° (B., M., *Bl.* [4] 3, 425). — Bei der Einw. von Natriumäthylat entsteht Methyldihydroresorcin $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ (B., M., *C. r.* 144, 573; *Bl.* [4] 3, 425).

4. ***Heptanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-hexan-α-carbonsäure, δ-Acetyl-n-valeriansäure, ω-Acetyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Man führt Adipinsäurediäthylester durch partielle Verseifung in den Adipinsäuremonoäthylester über, behandelt diesen mit Thionylchlorid, läßt $CH_3\cdot ZnI$ auf das erhaltene Adipinsäure-äthylester-chlorid einwirken und verseift den so entstehenden Acetylvaleriansäureäthylester (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* 148, 490[1]). Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(1) mit Kaliumpermanganat (WALLACH, *A.* 329, 371; 359, 300). Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Chromsäure und Schwefelsäure (W., *A.* 329, 376). Bei der Einw. verdünnter Alkalien oder Säuren auf α-Acetyl-adipinsäure-diäthylester (FICHTER, GULLY, *B.* 30, 2047). Neben Essigsäure beim Kochen von α.δ-Diacetyl-valeriansäureester mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 57, 229). — Krystalle. Schmilzt bei 31—32° (B., K.), bei 40—42° (P.), bei etwa 50° (W., *A.* 329, 377). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (P.). — Liefert mit Hypobromit Adipinsäure (W., *A.* 329, 378). — $AgC_7H_{11}O_3$. Blättchen (aus Wasser) (P.).

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Acetyl-valeriansäure durch Semicarbazidlösung und einige Tropfen Essigsäure (W., *A.* 329, 371). — Krystalle (aus Eisessig). F: 144—146° (W., *A.* 329, 377).

δ-Acetyl-n-valeriansäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geht unter dem Einfluß von alkoholfreiem Natriumäthylat in Gegenwart von absolutem Äther in 1-Äthylon-cyclopentanon-(2) über (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* 148, 1402).

5. ***2-Methyl-hexanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-hexan-β-carbonsäure, α-Butyryl-propionsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf ein Gemisch von Acetyl-butyrylessigsäure-methylester und Natriummethylat (BONGERT, *C. r.* 133, 166). — Flüssig. Kp_{16}: 86° (BON.), 89—90° (BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] 27, 1101). D_4^0: 1,005 (BOU., BON.). — Liefert mit Hydrazinhydrat 4-Methyl-3-propyl-pyrazolon-(5), mit Phenylhydrazin 4-Methyl-3-propyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (BOU., BON.).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Ein Äthylester, der möglicherweise diese Konstitution besitzt, ist unter No. 15 (S. 701) aufgeführt.

6. ***2-Methyl-hexanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-hexan-β-carbonsäure, β-Propionyl-isobuttersäure, α.δ-Dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Methyl-α'-propionyl-bernsteinsäure-diäthylester mit verdünnter Salzsäure (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 825). — Kp_{25}: 166°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Methyl-γ-äthyl-butyrolacton.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (Zers.) (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 825).

7. ***2-Methyl-hexanon-(3)-säure-(6), γ-Oxo-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure, ω.ω-Dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-heptandion-(3.6) mit einer alkalischen Bromlösung (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 30, 434). Beim Behandeln von β-Tanacetogendicarbonsäure (Bd. II, S. 798) mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat (T., SE., *B.* 30, 435) und bei der Oxydation von Tanacetophoron (Syst. No. 616) mit Kaliumpermanganat (T., SE., *B.* 31, 2311). Beim längeren Kochen des Esters $CH_3\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ mit verdünnter Schwefelsäure (CONRAD, *B.* 30, 865). Das Bariumsalz entsteht beim Kochen des Lactons $\begin{array}{l}(CH_3)_2CH\cdot CH\cdot CH:CH\\ \quad\quad\quad\quad\; O\text{———}CO\end{array}$ (Syst. No. 2460) (vgl. THIELE, WEDEMANN, *A.* 347, 134) mit Barytwasser (FITTIG, SILBERSTEIN, *A.* 283, 275). Bei 6—7-stündigem Kochen von 10 g 3.4-Dibrom-2-methyl-hexansäure-(6) mit der Lösung von 7,4 g wasserfreier Soda in 100 ccm Wasser (FITTIG, WOLFF, *A.* 288, 183). — Nadeln (aus Ligroin). F: 41° (F., SI.), 42—43° (T., SE., *B.* 31, 2312). Kp_{20}: 145—146° (T., SE., *B.* 30, 434). Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Ligroin (F., W.). —

[1]) In einer nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit beschreiben BLAISE und KOEHLER (*Bl.* [4] 7, 215) die Acetylvaleriansäure ausführlich.

$AgC_7H_{11}O_3$. Schuppen (aus Wasser) (F., W.). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol (F., W.). — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser (F., Si.). — $Zn(C_7H_{11}O_3)_2$. Rosettenförmig gruppierte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.).

Oxim $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Benzol). F: 88—89° (Tiemann, Semmler, *B.* 31, 2312). — $AgC_7H_{12}O_3N$ (T., S.).

8. ***2-Methyl-hexanon-(4)-säure-(6), β-Oxo-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, Isovaleryl-essigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von trocknem Ammoniak auf Acetyl-isovaleryl-essigsäure-methylester (Bongert, *C. r.* 133, 821). — Flüssig. Kp_{19}: 95° (Bon.). D_4^0: 1,006 (Bon.). — $Cu(C_8H_{13}O_3)_2$. Grüne Krystalle. F: 143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Bouveault, Bon., *Bl.* [3] 27, 1092).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet die Dämpfe von β-Oxy-β-isobutyl-propionsäure-äthylester über fein verteiltes Kupfer, das auf 200—250° erhitzt wird (Bou., *Bl.* [4] 3, 123).

9. ***2-Methyl-hexanon-(5)-säure-(6), α-Oxo-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, Isobutylbrenztraubensäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Isobutylcitraconsäure oder Isobutylmesaconsäure mit Kaliumpermanganat (neben etwas Isocapronsäure) (Fittig, *A.* 305, 60). Durch Verseifen des Isobutylbrenztraubensäure-äthylesters (s. u.) in der Kälte mit 4%iger Kalilauge (Locquin, *Bl.* [3] 31, 1152). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 22° (F.). Kp_{12}: 101—102° (L.). Zerfließlich (F.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser (F.). — $AgC_7H_{11}O_3$. Käsiger Niederschlag (F.). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (F.). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Warzenförmige Krystallaggregate (F.). — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (F.).

Oxim $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Oxims des Isobutylbrenztraubensäureäthylesters (s. u.) mit wäßr. Kalilauge (L., *Bl.* [3] 31, 1074). — F: 163—164° (korr.) (Zers.). — $NaC_7H_{12}O_3N$. Verwitternde Nadeln. Löslich in Wasser. — $AgC_7H_{12}O_3N$.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt gegen 205,5° (korr.) unter Zers. (L., *Bl.* [3] 31, 1152).

Isobutylbrenztraubensäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Bleikammerkrystallen auf das Oxim des Isobutylbrenztraubensäureäthylesters in Gegenwart von 85%iger Ameisensäure bei 0° in einer Ausbeute von 70% (L., *Bl.* [3] 31, 1152). — Flüssig. Kp_{18}: 105° (Bouveault, L., *C. r.* 135, 181); Kp_{12}: 93—94° (L.). D_4^0: 0,979 (L.).

Oxim des Isobutylbrenztraubensäure-äthylesters $C_9H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isoamylacetessigsäureäthylester durch eine Lösung von Bleikammerkrystallen in konz. Schwefelsäure in einer Ausbeute von 90% (Bouveault, Locquin, *C. r.* 135, 181; L., *Bl.* [3] 31, 1074). Durch Einleiten von 1 Mol.-Gew. Äthylnitrit in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte, absolut-alkoholische Lösung von Isoamylacetessigsäureäthylester (Bou., L., *C. r.* 135, 297). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{16}: 156° (L.). D_4^0: 0,911 (L.). — Gibt bei der Verseifung mit wäßr. Kalilauge das Oxim der Isobutylbrenztraubensäure (Bou., L.).

Semicarbazon des Isobutylbrenztraubensäure-äthylesters $C_{10}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 162° bis 163° (korr.) (L., *Bl.* [3] 31, 1152).

10. ***3-Methyl-hexanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-β-methyl-pentan-α-carbonsäure, β-Propionyl-buttersäure, β.δ-Dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Methyl-γ-äthyliden-butyrolacton mit Barytwasser (v. Pechmann, *B.* 33, 3336). Beim Erhitzen von α.α'-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-α-essigsäure-triäthylester mit Schwefelsäure (v. P., *B.* 33, 3338). — Öl. Kp_{20-21}: 153—154°. Schwer löslich in Wasser. — Beim Eindampfen mit Salpetersäure entsteht Methylbernsteinsäure.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β.δ-dimethyl-lävulinsaurem Natrium und salzsaurem Semicarbazid in Wasser (v. P., *B.* 33, 3337). — Krystallpulver. F: 152°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

11. ***3-Methyl-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-methyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Acetyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 40-stündigem Kochen von 1-Methyl-cyclohexandion-(3.5) oder von 2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Barytwasser (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 188). Beim Erhitzen der 3-Methyl-2-methylsäure-hexanon-(5)-säure-(1) auf 120° (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2182). — Öl. Kp_{11}: 153—154° (K., B.); Kp_{15}: 141° (v. SCH., V.). Leicht löslich in Wasser (v. SCH., V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,7\times 10^{-5}$ (v. SCH., V.).

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Prismen (aus Wasser) (v. SCH., V., *A.* **308**, 188).

γ-Acetyl-isovaleriansäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Methyl-γ-acetyl-buttersäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2182). — Flüssig. Kp_{13}: 110—111°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat in absolut-ätherischer Lösung 1-Methyl-cyclohexandion-(3.5).

12. ***3-Methyl-hexanal-(1)-säure-(6), ε-Oxo-γ-methyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Methyl-δ-formyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{12}O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Dimethylacetal (s. u.) beim Stehen für sich oder besser nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure (HARRIES, SCHAUWECKER, *B.* **34**, 1500). — Öl. Kp_{12}: 153—155°. D^{10}: 1,0959. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Oxydiert sich an der Luft zu β-Methyladipinsäure. — $AgC_7H_{11}O_3$. Weißes Pulver.

Dimethylacetal, ε.ε-Dimethoxy-γ-methyl-n-capronsäure $C_9H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Citronellaldimethylacetal mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (HA., SCH., *B.* **34**, 1499). — Gelbliche Flüssigkeit, welche sich beim Stehen dunkelrot färbt. Kp_{7-8}: 149—152°. D^{10}: 1,1356. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Semicarbazon der γ-Methyl-δ-formyl-n-valeriansäure $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Wasser (HA., SCH., *B.* **34**, 1500). — Blättchen (aus Alkohol). F: 156—157°.

13. ***3-Methyl-hexanon-(2)-säure-(6), δ-Oxo-γ-methyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Acetyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des zugehörigen Äthylesters (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 337). — Flüssig. Kp_{22}: 168—169°. D_0^0: 1,114.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von γ.γ-Diacetyl-buttersäure-äthylester mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung und Methyljodid auf dem Wasserbade (M., *A. ch.* [7] **26**, 336). — Flüssig. Kp_{23}: 117—118°. D_0^0: 1,004.

14. ***3-Methylsäure-hexanon-(2), β-Oxo-hexan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-n-valeriansäure, α-Propyl-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung von 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol erst mit 152,7 g Acetessigester und dann allmählich mit 206 g Propyljodid (BURTON, *Am.* **3**, 385). — Flüssig. Kp: 208—209° (BUR.), 208° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2555); Kp_{749}: 210—212° (WAGNER, *J. pr.* [2] **44**, 285); Kp_{13}: 105—107° (T., J.). D_4^0: 0,981 (BUR.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in wäßr.-alkoholischer Schwefelsäure bei 55—60° einen Kohlenwasserstoff C_7H_{16} vom Kp_{748}: 98—99° (Bd. I, S. 159) (T., J.). Bei der Einw. von Natrium und Alkohol entsteht n-Amylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1700). Spaltung durch wäßr. Alkalien verschiedener Stärke: BUR., *Am.* **3**, 388. Spaltung durch Schwefelsäure: BOUV., LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1157. Beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol entsteht Methylpropylacetessigsäuremethylester (STIASNY, *M.* **12**, 590), mit Methyljodid und Natriumäthylat in absolutem Alkohol Methylpropylacetessigsäureäthylester (JONES, *A.* **226**, 287).

β-Imino-α-propyl-buttersäure-äthylester bezw. β-Amino-α-propyl-crotonsäure-äthylester $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von überschüssigem Ammoniak auf α-Propylacetessigsäure-äthylester (GUARESCHI, *C.* **1905** II, 682). — Blättchen. Riecht nach Pfefferminz. F: 44—45°. Färbt sich an der Luft gelb.

α-Propyl-acetessigsäure-isobutylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von α-Propyl-acetessigsäure-äthylester mit überschüssigem Isobutylalkohol (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1072). — Kp_{13}: 115—116°. D_4^0: 0,954.

α-Propyl-acetessigsäure-amid $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von α-Propyl-acetessigsäure-äthylester in wäßr. Ammoniak zur Trockne (G., *C.* **1905** II, 682). — Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 105—106°. Löslich in Wasser. — Liefert in wäßr. Lösung mit Cyanacetamid und Ammoniak das 2.6-Dioxy-4-methyl-5-propyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (Syst. No. 3349). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.

α-[γ-Brom-propyl]-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{15}O_3Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 32 g Acetessigsäureäthylester mit der Lösung von 6 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol und dann mit 50 g Trimethylenbromid und kocht $^1/_2$ Stunde lang (Lipp, *B.* **18**, 3279). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation (L.). — Unlöslich in konz. Kalilauge; wird von kochender Kalilauge langsam angegriffen (L.). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Methyldehydrohexoncarbonsäureäthylester $\begin{matrix} H_2C-O-C \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2573) (Lipp; vgl. Perkin, *Soc.* **51**, 704). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Kohlendioxyd, Alkohol und 6-Brom-hexanon-(2), das unter den Versuchsbedingungen größtenteils in Hexanol-(6)-on-(2) übergeht (L.; vgl. Perkin, *Soc.* **55**, 354).

15. ***3-Methylsäure-hexanon-(4), δ-Oxo-hexan-γ-carbonsäure, α-Propionyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder ***2-Methyl-hexanon-(3)-säure-(1)*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. S. 698, Nr. 5).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = C_6H_{11}O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt ein Gemenge äquimolekularer Mengen Propionylchlorid und Butyrylchlorid mit $FeCl_3$ und zerlegt das Reaktionsprodukt durch Alkohol (Hamonet, *Bl.* [3] 2, 346). — Flüssig. Kp: 207—209°. D°: 0,9884.

16. ***3-Methylsäure-hexanon-(5), ε-Oxo-hexan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-β-acetyl-propionsäure, α-Äthyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Äthyl-α'-acetyl-bernsteinsäureester mit 5%iger Kalilauge (Thorne, *Soc.* **39**, 340), oder besser mit Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure, 2 Tle. Wasser) (Fittig, Young, *A.* **216**, 39). — Bleibt bei —15° flüssig (Th.). Geht bei schnellem Destillieren größtenteils zwischen 245° und 252° über (Th.). Bräunt sich rasch an der Luft (Th.). In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (Th.). — Wandelt sich beim langsamen Destillieren in das Lacton $C_7H_{10}O_2$ (Syst. No. 2460) um (Th.). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Äthylbernsteinsäure (Th.). Gibt in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam das Lacton $\begin{matrix} CH_2-CH \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2459) (F., Y.).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und Alkohol durch einige Tropfen konz. Schwefelsäure (Th., *Soc.* **39**, 341). — Öl. Kp: 224—226°.

17. ***2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-β-methyl-pentan-β-carbonsäure, α-Propionyl-isobuttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril mit (1 Mol.-Gew.) Methylalkohol und (2 Mol.-Gew.) Chlorwasserstoff bei 0° (Bouveault, *Bl.* [3] 4, 638). Bei 9-stündigem Erhitzen von (5 g) Propionylpropionsäuremethylester mit einer aus 0,8 g Natrium und 8 g absolutem Alkohol bereiteten Lösung und 4,9 g Methyljodid (Pingel, *A.* **245**, 90). — Flüssig. Kp: 193—196° (P.), 188,5° (B.).

2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-amid-(1) $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (Bouveault, *Bl.* [3] 4, 639). — Nadeln. F: 66°. Äußerst löslich in Wasser und in neutralen Lösungsmitteln.

2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-nitril-(1), α.α.α'-Trimethyl-α-cyan-aceton $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Man läßt auf Propionitril in absolutem Äther oder in Benzol Natrium einwirken, setzt die sich ausscheidende Natriumverbindung unter absolutem Äther mit Methyljodid um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und dann mit Salzsäure (Hanriot, Bouveault, *Bl.* [3] 1, 172, 173, 548). Durch folgeweise Einw. von Natriummethylat und von Methyljodid auf α-Propionyl-propionsäure-nitril (H., B., *Bl.* [3] **1**, 551). — Flüssig. Kp: 175°; D°: 0,9451 (H., B., *Bl.* [3] **1**, 173). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° Äthylisopropylketon, Kohlendioxyd und Ammoniak (H., B., *Bl.* [3] **1**, 549). Mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff entsteht α-Propionyl-isobuttersäuremethylester (H., B., *Bl.* [3] 1, 638). Liefert ein Phenylhydrazon (H., B., *Bl.* [3] 1, 174).

18. ***2.2-Dimethyl-pentanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-β-methyl-pentan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-lävulinsäure, Mesitonsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* **247**, 99. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Aceton mit Chlorwasserstoff sättigt, die Lösung 10—12 Tage stehen läßt und das mit Sodalösung gewaschene Reaktionsprodukt mit einer Lösung von Kaliumcyanid in 75—80%igem Alkohol kocht; man läßt erkalten, filtriert, dampft das alkoholische Filtrat ein, löst den stark alkalisch reagierenden Rückstand in Wasser, säuert die filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure an, läßt 2 Tage stehen, filtriert alsdann von den ausgeschiedenen Krystallen ab und äthert aus (PINNER, *B.* **14**, 1072; **15**, 577). Man erwärmt eine alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Mesityloxyd mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid auf dem Wasserbade, gibt eine Ferrosulfatlösung hinzu, erhitzt nochmals zum Sieden und verseift mit Salzsäure (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1219). Man kocht β-Brom-α.α.dimethyl-valerolacton mit Chinolin und löst das hierbei entstehende ungesättigte Lacton $\begin{matrix} CH-C(CH_3)_2 \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot CO \end{matrix}$ [2.2-Dimethyl-penten-(3)-olid-(4-1), Syst. No. 2460] in Kalilauge (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 994). Beim Erhitzen von Mesitylsäure (Syst. No. 3366) mit konz. Schwefelsäure (P., *B.* **15**, 584). — Prismen (aus Wasser); Platten (aus Äther). F: 74° (A., G.), 75,5—76,5° (L.). Kp_{15}: 138° (A., G.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Ligroin (P., *B.* **14**, 1073). — Geht bei der Destillation in 2.2-Dimethyl-penten-(3)-olid-(4.1) über (P., *B.* **15**, 579; A., G., *A.* **247**, 108). Wird von verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade zu Dimethylmalonsäure oxydiert (A., G., *A.* **247**, 105). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumhypobromitlösung fast quantitativ α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 99; L., *Soc.* **85**, 1222). Gibt in wäßr. Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam α.α-Dimethyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2459) (A., G., *A.* **247**, 107). — $AgC_7H_{11}O_3$. Blättchen (WEIDEL, *M.* **13**, 612).

2.2-Dimethyl-pentanoxim-(4)-säure-(1), Mesitonsäure-oxim $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stündigem Stehen von mesitonsaurem Natrium mit salzsaurem Hydroxylamin (WEIDEL, HOPPE, *M.* **13**, 612). — Krystalle (aus Benzol). F: 94—95° (W., H.), 93—94° (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1220). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in Benzol (W., H.).

Mesitonsäure-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 185—186° (Zers.) (WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 99); schrumpft bei langsamem Erhitzen bei 140—145° und schmilzt bei 197° (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1220).

Mesitonsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp: 210° (PINNER, *B.* **15**, 579).

19. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanon-(4), β-Oxo-δ-methyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Isopropyl-acetessigsäure, α-Acetyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natracetessigester und Isopropyljodid auf dem Wasserbade (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **145**, 78). — $Kp_{758,4}$: 201°; D^0: 0,98046 (F., DU.). — Färbt sich mit Eisenchlorid blaß-rotviolett (DEMARÇAY, *Bl.* [2] **27**, 224).

20. ***3.3-Dimethyl-pentanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-β.β-dimethyl-butan-α-carbonsäure, Dimethyläthylbrenztraubensäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Tertiäramyl-phenol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Dimethyläthylessigsäure (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 207). — Flüssig. Kp_{15}: 86°. — Liefert bei der Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure Dimethyläthylessigsäure. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

21. ***3.3-Dimethyl-pentanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-β.β-dimethyl-butan-α-carbonsäure, β-Acetyl-isovaleriansäure, β.β-Dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht, wenn eine Lösung von α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid in Alkohol mit Natriumäthylat unter Eiskühlung behandelt und die aus dem entstehenden Natriumsalz durch Ansäuern gewonnene Säure mit der theoretischen Menge PCl_3 auf 60° erhitzt, das Chlorid darauf mit Zinkdimethyl behandelt wird (BLAISE, *C. r.* **128**, 183; *Bl.* [3] **21**, 715). Die Säure entsteht bei der Oxydation von Campholen C_9H_{16} (Syst. No. 453) durch Kaliumpermanganat (TIEMANN, *B.* **30**, 597). — Kp_{18}: 151—152° (BL.). — Mit alkalischer Bromlösung entsteht α.α-Dimethyl-bernsteinsäure und $CHBr_3$ (T.).

Semicarbazon der $\beta.\beta$-Dimethyl-lävulinsäure $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln. F: 190° (unter Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Alkohol (TIEMANN, *B.* **30**, 597; BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 718).

$\beta.\beta$-Dimethyl-lävulinsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 106—107°; Kp_{22}: 109—110° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 718, 719).

22. ***3-Methyl-3-methylsäure-pentanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Methyl-α-äthyl-acetessigsäure, α-Äthyl-α-acetyl-propionsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester in Benzol durch Methyljodid (SAUR, *A.* **188**, 257). Aus Natrium-α-Methyl-acetessigsäure-äthylester und Äthyljodid in alkoholischer Lösung (JAMES, *A.* **226**, 209). — Kp: 198° (S.), 200—201° (korr.) (WISLICENUS, *A.* **219**, 308). $D^{??}_{17,5}$: 0,974 (S.). — Geht beim Schütteln mit konz. wäßr. Ammoniak größtenteils in das Amid (s. u.) über (H. MEYER, *M.* **27**, 1086). Gibt bei der Destillation mit alkoholfreiem Natriumäthylat Essigsäureäthylester und Methyläthylessigsäureäthylester (S.). — Färbt sich mit Eisenchlorid violett (S.).

Amid $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) durch konz. wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* **27**, 1086). — Krystalle (aus Wasser). F: 123° bis 124°. Leicht löslich in Äther und Chloroform.

γ-Brom-α-methyl-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{15}O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{75}: 164° (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 422).

23. ***2.2.3-Trimethyl-butanal-(4)-säure-(1), δ-Oxo-β.γ-dimethyl-butan-β-carbonsäure, α.α.β-Trimethyl-β-formyl-propionsäure*** $C_7H_{12}O_3 = OHC\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot CH—C(CH_3)_2 \\ HO\cdot CH\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 Mol.-Gew. 20%iger wäßr. Kalilauge in die äquimolekulare Menge Trimethylbutenolid $\begin{matrix} CH_3\cdot C—C(CH_3)_2 \\ HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bei 70° (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 41; *Bl.* [3] **35**, 998). In geringer Menge durch Erhitzen einer Lösung von 4-Brom-2.2.3-trimethyl-buten-(3)-säure-(1) in etwas Pottaschelösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd im geschlossenen Rohr auf 150° (BL., C., *Bl.* [3] **35**, 997). — Krystalle (aus Äther). F: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Benzol, schwer in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Trimethylbernsteinsäure. Gibt mit Hydroxylamin ein Oxim, mit Semicarbazid ein Semicarbazon und mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon. Liefert mit Alkohol und Schwefelsäure den Äther $\begin{matrix} CH_3\cdot CH—C(CH_3)_2 \\ C_2H_5\cdot O\cdot CH\cdot O\cdot CO \end{matrix}$, mit Essigsäureanhydrid das Acetat $\begin{matrix} CH_3\cdot CH—C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ und mit Phenylisocyanat den Carbanilsäureester $\begin{matrix} CH_3\cdot CH—C(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

Oxim, 2.2.3-Trimethyl-butanoxim-(4)-säure-(1) $C_7H_{13}O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.2.3-Trimethyl-butanal-(4)-säure-(1), salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumcarbonat in Wasser (BL., C., *Bl.* [3] **35**, 1000). — Krystalle (aus W.). Schmilzt bei 153° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Äther.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.2.3-Trimethyl-butanal-(4)-säure-(1), salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (BL., C., *Bl.* [3] **35**, 1000). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

7. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***Octanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-heptan-α-carbonsäure, α-Oxo-n-caprylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot CO_2H$.

Octanoxim-(2)-amid-(1), α-Oximino-n-caprylsäure-amid $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen von 1 Tl. α-Hydroxylamino-caprylsäure-nitril mit 4—5 Tln. konz. Schwefelsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1558). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

2. ***Octanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-heptan-α-carbonsäure, β-Oxo-n-caprylsäure, n-Capronyl-essigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. n-Amyl-propiolsäure mit 3 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge (MOUREU,

DELANGE, *C. r.* **132**, 1121; **136**, 754; *Bl.* [3] **29**, 669). Durch Verseifen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit kalter verdünnter Kalilauge (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 597). — Blättchen (aus Petroläther). F: 73—74° (Zers.) (L.). Unlöslich in Wasser (L.). — Spaltet sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 60° in CO_2 und Methyl-n-amyl-keton (M., D., *C. r.* **132**, 1122).

n-Capronyl-essigsäure-methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Capronylessigsäure und Methylalkohol mit konz. Schwefelsäure (M., D., *Bl.* [3] **29**, 667, 669). Bei Einw. von trocknem Ammoniak auf Capronylacetessigsäuremethylester in absolutem Äther (BONGERT, *C. r.* **133**, 821). — Flüssig. Kp_{14}: 115—116° (M., D., *C. r.* **132**, 1122; *Bl.* [3] **29**, 669); Kp_{19}: 118° (BON.). D^0: 0,994 (M., D.). D_4^0: 0,9916 (BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1092). — Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (M., D., *C. r.* **132**, 1122). — Natriumsalz. Pulver (M., D., *C. r.* **132**, 1122). — Kupfersalz. Hellgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 113—114° (M., D., *C. r.* **132**, 1122; *Bl.* [3] **29**, 669).

n-Capronyl-essigsäure-methylester-dimethylacetal, β.β-Dimethoxy-n-caprylsäure-methylester $C_{11}H_{22}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von n-Amyl-propiolsäure-methylester mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol am Rückflußkühler, im Gemisch mit β-Methoxy-β-n-amyl-acrylsäure-methylester (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 506). — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° β-Methoxy-β-amyl-acrylsäure-methylester (M., *Bl.* [3] **31**, 511).

n-Capronyl-essigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Capronylessigsäure und absolutem Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 667, 669). Aus β-Diäthylamino-β-n-amyl-acrylsäure-äthylester mittels Oxalsäure in alkoholhaltigem Äther (M., LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 1193). Man setzt Capronylchlorid mit Natracetessigester um, behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniakgas und fraktioniert das hierbei erhaltene Gemisch von Acetessigester, Capronylessigester, Acetamid und Capronsäureamid (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 1101). Capronylessigester entsteht bei der Einw. von 2-Jod-octan auf α-Capronyl-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat als Nebenprodukt neben dem Ester $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ und anderen Produkten (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 591; L., *Bl.* [3] **31**, 597). — Kp_{19}: 126—127° (M., D., *C. r.* **132**, 1122; *Bl.* [3] **29**, 669); Kp_{20}: 116—117° (Lo.). D^0: 0,9721 (M., D.). — Bildet mit Hydroxylamin 3-Amyl-isoxazolon-(5) $O\langle{}^{N:C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3}_{CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4272) (M., LA., *C. r.* **144**, 1283; *Bl.* [4] **1**, 1093). — Natriumsalz. Krystalle (M., D.). — Kupfersalz. Grüne Krystalle. F: 107° (M., D.).

n-Capronyl-essigsäure-äthylester-diäthylacetal, β.β-Diäthoxy-n-caprylsäure-äthylester $C_{14}H_{28}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des n-Amyl-propiolsäure-äthylesters mit einer Lösung von Natrium in Äthylalkohol am Rückflußkühler, im Gemisch mit β-Äthoxy-β-amyl-acrylsäure-äthylester (MOUREU, *C. r.* **138**, 208). — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° β-Äthoxy-β-amyl-acrylsäure-äthylester (M., *Bl.* [3] **31**, 912).

n-Capronyl-essigsäure-propylester-dipropylacetal, β.β-Dipropyloxy-n-caprylsäure-propylester $C_{17}H_{34}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(O\cdot C_3H_7)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_3H_7$. *B.* Durch Erhitzen von n-Amyl-propiolsäure-propylester mit einer Lösung von Natrium in Propylalkohol am Rückflußkühler, im Gemisch mit β-Propyloxy-β-amyl-acrylsäure-propylester (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 513). — Liefert beim Erhitzen auf 200° β-Propyloxy-β-n-amyl-acrylsäure-propylester.

Octanon-(3)-amid-(1), n-Capronyl-essigsäure-amid $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 4-stündiges Erhitzen einer Lösung von 4 Tln. n-Amyl-propiolsäure-nitril in 30 Tln. Alkohol mit 10 Tropfen Piperidin (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **144**, 806; *Bl.* [4] **1**, 1068). — Blättchen (aus Wasser). F: 99—100°; leicht löslich in Alkohol, warmem Wasser, weniger in Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin; löst sich in Ätzalkalien (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1068). — Bildet beim Erhitzen mit überschüssigem Hydroxylamin je nach den Versuchsbedingungen das Ammoniumsalz des 3-Amyl-isoxazolons-(5) oder eine diesem Ammoniumsalz isomere Verbindung $C_8H_{16}O_2N_2$ (s. u.) (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [4] **1**, 1095). Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Amyl-pyrazolon-(5) (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1069). — Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot (M., L.).

Verbindung $C_8H_{16}O_2N_2$. *B.* Man kocht n-Amyl-propiolsäure-amid (Bd. II, S. 488) mit einem Überschuß von Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung, engt die Lösung ein, säuert den mit Wasser verdünnten Rückstand mit Salzsäure an, äthert aus und leitet in die Lösung Ammoniak ein (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [4] **1**, 1095). Man läßt auf Capronylessigsäureamid salzsaures Hydroxylamin in Methylalkohol in der Kälte einwirken, verdampft das Lösungsmittel und löst den Rückstand in wäßr. Ammoniak (M., L.). — Gelber Niederschlag. F: 100—110°. Ziemlich löslich in Wasser; schwer in Chloroform.

Octanon-(3)-nitril-(1), n-Capronyl-essigsäure-nitril $C_8H_{13}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Spaltung von β-Piperidino-β-n-amyl-acrylsäure-nitril mit ätherisch-alkoholischer Oxalsäurelösung (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **144**, 492; *Bl.* [4] **1**, 1064). — Kp_{14}: 126—128°. D^{15}: 0,9414. Löslich in Ätzalkali und Alkalicarbonatlösungen (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1064). — Bildet mit Hydroxylamin 3-Amyl-isoxazolon-(5)-imid (M., L., *C. r.* **144**, 1283; *Bl.* [4] **1**, 1088), mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Amyl-pyrazolon-(5)-imid $NH<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3\\ C(:NH)\cdot CH_2\end{matrix}$ (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1075). — Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ schwach weinrot (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1065).

3. ***Octanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-heptan-α-carbonsäure, γ-Oxo-n-caprylsäure, β-n-Valeryl-propionsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt Bernsteinsäure-äthylester-chlorid mit Butyl-zinkjodid um und verseift den entstandenen Valerylpropionsäureäthylester (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 490[1]). — F: 53°.

4. ***Octanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-heptan-α-carbonsäure, δ-Oxo-n-caprylsäure, γ-Butyryl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Essigsäure und Con n-N-oxyd bei 8-tägigem Stehen von 30,5 g Coniin, gelöst in 405 g Wasser und 270 g Aceton, mit 305 g 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und wenig Platinschwamm (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1464); man extrahiert das mit Salzsäure angesäuerte und eingeengte Produkt mit Äther und destilliert den Rückstand nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges. Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt. — Erstarrt in der Kälte. F: 34°. Kp: 280—285°. Fast unlöslich in Wasser. — $AgC_8H_{13}O_3$. Amorph. Schwer löslich in Wasser.

Oxim $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 1,7 g Butyrylbuttersäure mit 0,9 g salzsaurem Hydroxylamin und Soda (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1465). — Sirup.

5. ***Octanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-heptan-α-carbonsäure, ε-Oxo-n-caprylsäure, δ-Propionyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Man führt Adipinsäurediäthylester durch partielle Verseifung in den Adipinsäuremonoäthylester über, behandelt diesen mit Thionylchlorid, läßt Äthylzinkjodid auf das erhaltene Adipinsäure-äthylester-chlorid einwirken und verseift den so entstehenden Propionylvaleriansäureäthylester (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 490[2]). F: 52°.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geht unter der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat bei Gegenwart von absolutem Äther in 1-Propylon-(1[1])-cyclopentanon-(2) über (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1403).

6. ***Octanon-(7)-säure-(1), ζ-Oxo-heptan-α-carbonsäure, ζ-Oxo-n-caprylsäure, ε-Acetyl-n-capronsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohepten-(1) mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung (WALLACH, *A.* **345**, 141). Durch Einw. von heißen Alkalilaugen auf 1-Äthylon-cyclohexanon-(2) (LÉSER, *C. r.* **141**, 1032). Beim Kochen von α ε-Diacetyl-capronsäure-äthylester mit stark überschüssigem alkoholischem Kali (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **65**, 338). — Tafeln. F: 29—30° (K., P.). Kp_{15}: 184—185° (L.). Leicht löslich in Wasser (K., P.). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit in der Kälte Bromoform und Pimelinsäure (L.; W.). — $AgC_8H_{13}O_3$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (K., P.).

Semicarbazon der ε-Acetyl-n-capronsäure $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). F: 113—114° (WALLACH, *A.* **345**, 141).

7. ***2-Methylal-heptansäure-(1), α-Formyl-önanthsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$.

2-Methylal-heptannitril-(1), α-Cyan-önanthol $C_8H_{13}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CHO)\cdot CN$. *B.* Aus Jodönanthol (Bd. I, S. 699) und Cyansilber in Amylalkohol (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 191). — Flüssig. Kp: 177°. D^{15}: 0,913.

---

[1]) In einer nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit beschreiben BLAISE und KOEHLER (*Bl.* [4] **7**, 215) die Valerylpropionsäure ausführlich.

[2]) In einer nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit beschreiben BLAISE und KOEHLER (*Bl.* [4] **7**, 215) die Propionylvaleriansäure ausführlich.

8. ***2-Methyl-heptanon-(4)-säure-(7), γ-Oxo-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure, δ-Isopropyl-lävulinsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isooctenlacton — dargestellt durch langsame Destillation von Oxyisooctolacton $\underset{O\text{———————}CO}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2}$ — mit überschüssigem Barytwasser (FITTIG, DE VOS, *A.* **283**, 294; vgl. THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 137). — Nadeln (aus Ligroin). F: 47° (F., DE V.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (F., DE V.). — $AgC_8H_{13}O_3$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., DE V.). — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., DE V.). — $Ba(C_8H_{13}O_3)_2$. Gummiartig. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., DE V.).

9. ***3-Methylsäure-heptanon-(2), β-Oxo-heptan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-n-capronsäure, β-Oxo-α-butyl-buttersäure, α-Butyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 111,5° bis 112,5° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2555). — Gibt bei der elektrochemischen Reduktion an einer Bleikathode in alkoholischer Schwefelsäure bei 55—60° einen Kohlenwasserstoff C_8H_{18} vom Kp_{750}: 123—124° (Bd. I, S. 165, No. 12a) (T., J.). Liefert beim Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und konz. Salpetersäure) α-Nitroso-n-capronsäure-äthylester $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Bd. II, S. 326) (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1897).

Amid $C_8H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1905** II, 683). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 116—117°. — Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blauviolett.

Imidamid, β-Imino-α-butyl-buttersäure-amid bezw β-Amino-α-butyl-crotonsäure-amid $C_8H_{16}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO\cdot NH_2$. Weiße krystallinische Masse (G., *C.* **1905** II, 683).

10. ***3-Methylsäure-heptanon-(4), δ-Oxo-heptan-γ-carbonsäure, α-Butyryl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt Eisenchlorid auf Butyrylchlorid einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkohol (HAMONET, *Bl.* [3] **2**, 338). Durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-buttersäure-äthylester in Äther und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (ZELTNER, *B.* **41**, 591; *J. pr.* [2] **78**, 116). Aus Acetylbutyrylessigsäureäthylester und Äthylbromid in Gegenwart von Natriumäthylat, neben Äthylacetylessigsäureäthylester (LOCQUIN, *C. r.* **135**, 110; *Bl.* [3] **31**, 593; vgl. BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 588). — Flüssig. Siedet bei 217—219° unter sehr geringer Zersetzung (H.). Kp_{755}: 222,8—223,4° (korr.) (Z.). D^0: 0,9713 (H.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Dipropylketon (Z.). Gibt mit Hydrazinhydrat 4-Äthyl-3-propyl-pyrazolon-(5) (L.).

Isoamylester $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_9: 125—127° (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **27**, 387).

Imidnitril, β-Imino-α-äthyl-n-capronsäure-nitril bezw. β-Amino-α-γ-diäthyl-crotonsäure-nitril, „Dibutyronitril" $C_8H_{14}N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Eintragen von 4 g Natrium in eine Lösung von 20 g Propylcyanid in 20 g absolutem Äther; man zerlegt die Natriumverbindung durch Wasser (WACHE, *J. pr.* [2] **39**, 245). — Dickes Öl. Kp: 279—280°.

11. ***3-Methylsäure-heptanon-(6), ζ-Oxo-heptan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des α-Äthyl-α'-acetyl-glutarsäurediäthylesters mittels siedender verdünnter Salzsäure (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 769). — Kp_9: 158°.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus absolutem Alkohol + Äther). F: 125°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von absolutem Äther (B., L., *Bl.* [3] **33**, 770).

12. ***3-Äthyl-hexanon-(2)-säure (6), δ-Oxo-γ-äthyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Acetyl-n-capronsäure, γ-Äthyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt Natrium-Äthylacetessigester mit β-Jod-propionsäureester um und kocht den rohen α-Äthyl-α-acetyl-glutarsäure-diäthylester mit verdünnter Salzsäure (FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 113). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 279—281°, unzersetzt bei 173—174° unter 10 mm Druck. 1 Vol. löst sich in

18 Vol. kalten Wassers. — $AgC_8H_{13}O_3$. Käsiger Niederschlag. — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2$ (bei 150°). Warzen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

13. ***2.2-Dimethyl-hexanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-β-methyl-hexan-β-carbonsäure, α-Butyryl-isobuttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Butyronitril und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink und zersetzt dann mit Wasser (BLAISE, *C. r.* 132, 479). — Kp_{29}: 108—110°.

14. ***2.2-Dimethyl-hexanon-(5)-säure-(1), ε-Oxo-β-methyl-hexan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2) $\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3) \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 612) mit Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure (WALLACH, KEMPE, *A.* 329, 95). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.1.4-Trimethyl-cyclohexanon-(2) (Pulenon, Syst. No. 612) mit Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure (W., K., *A.* 329, 93). Bei der Oxydation von 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) (α.β-Pulenenon $CH_3\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$, Syst. No. 616), in wäßr. Aceton mit Kaliumpermanganat (AUWERS, HESSENLAND, *B.* 41, 1813). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder aus Ligroin). F: 49—50° (W., K.; A., H.). — Liefert mit Bromlauge α.α-Dimethyl-glutarsäure (W., K.; A., H.).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Essigsäure oder Methylalkohol). F: 163° (W., K., *A.* 329, 93), 169° (A., H., *B.* 48, 1813).

15. ***2-Methyl-3-methylsäure-hexanon-(4), δ-Oxo-β-methyl-hexan-γ-carbonsäure, Isopropyl-propionyl-essigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert Propionitril und α-Brom-isovaleriansäureester in Gegenwart von Zink und zersetzt dann mit Wasser (BLAISE, *C. r.* 132, 479). — Kp_{21}: 108—109°.

16. ***2-Methyl-4-methylsäure-hexanon-(5), β-Oxo-ε-methyl-hexan-γ-carbonsäure, α-Isobutyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetessigsäure-äthylester und Isobutyljodid in Benzol (ROHN, *A.* 190, 306; vgl. MIXTER, *B.* 7, 501). — Kp: 217—218° (R.); Kp_{743}: 216—217°; Kp_{14}: 104—106° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* 42, 2555). $D_{17.5}^{17.5}$: 0,951 (R.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 149, 510. — Gibt bei der elektrochemischen Reduktion in wäßr.-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 55—60° einen Kohlenwasserstoff C_8H_{18} von Kp_{751}: 117—118° (Bd. I, S. 165, No. 12b) (T., J.). Liefert beim Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol Isoamylcarbinol $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 328; *Bl.* [3] 31, 1215). Einw. von Brom: DEMARÇAY, *C. r.* 86, 1085, 1135; *Bl.* [2] 31, 512; *A. ch.* [5] 20, 433; vgl. WALDEN, *B.* 24, 2025. Gibt beim Kochen mit Barytwasser Kohlendioxyd, Alkohol, Methylisoamylketon, Isobutylessigsäure und Essigsäure (R.).

Imid des Äthylesters, β-Imino-α-isobutyl-buttersäure-äthylester bezw. β-Amino-α-isobutyl-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf α-Isobutyl-acetessigester (GUARESCHI, *C.* 1905 II, 683). — Krystalle. F: 42—43°.

Bis-[α-isobutyl-acetessigsäure-äthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{23}H_{40}O_6N_4 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus Malonsäuredihydrazid und α-Isobutyl-acetessigester (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* 42, 4800). — Krystalle (aus Ligroin + Chloroform). F: 104—105°.

α-Isobutyl-acetessigsäure-amid $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Durchrühren von α-Isobutyl-acetessigester mit konz. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* 1905 II, 683). — Nadeln (aus Wasser und verdünntem Alkohol). F: 92°. — Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

17. ***3.3-Dimethyl-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β.β-dimethyl-pentan-α-carbonsäure, β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot$

$CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Isoacetophoron $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{CH_2 — CO —}>CH$ (Syst. No. 616) mit wäßr. Permanganatlösung (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 177; CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 25; vgl. auch KERP, *A.* **290**, 142). Aus dem bei demselben Prozeß entstehenden Lacton $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH_2 —— CO}>O$ (Syst. No. 2460) durch Erwärmen mit 50%iger Kalilauge auf 40—50° (B., R.). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Malonsäureester auf Phoron (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 19). — Flüssig. Kp_{12}: 145—147° (B., R.); Kp_{29}: 160° (C., GI.). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromitlösung β.β-Dimethyl-glutarsäure (C., GI.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung entsteht α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (B., R.). — $AgC_8H_{13}O_3$ (KERP). — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (B., R.).

Oxim $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure durch salzsaures Hydroxylamin (B., R., *A.* **299**, 178). — Blättchen (aus Äther durch Petroläther). Leicht löslich in allen organischen Mitteln außer Petroläther.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure durch salzsaures Semicarbazid (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 21). — Prismen (aus heißem Wasser). Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.) (V., GÄ.), 168° (Zers.) (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 25).

β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure-methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp: 213—217° (V., GÄ., *A.* **304**, 20). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumalkoholat das Dimethylhydroresorcin $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH_2}{CO \cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 667) (V., GÄ.).

β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{14}: 104° (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 179).

18. ***3.3-Dimethyl-hexanon-(2)-säure-(6), δ-Oxo-γ.γ-dimethyl-pentan-α-carbonsäure, γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in fast theoretischer Ausbeute neben α.α-Dimethyl-glutarsäure und Oxalsäure beim Erhitzen (auf dem Wasserbade) von 35 Tln. β-Dioxydihydrocampholensäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H)}{CH_2 ——— C(CH_3)_2}>C(OH) \cdot CH_3$ (Syst. No. 1100), gelöst in 400 g Wasser, mit der Lösung von 57 Tln. Chromsäure in 300 Tln. Wasser und 84 Tln. Schwefelsäure + 200 Tln. Wasser; man destilliert das Produkt mit Wasserdampf, schüttelt den Rückstand mit Äther aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Ligroin, wobei Dimethylglutarsäure ungelöst zurückbleibt (TIEMANN, *B.* **30**, 253; vgl. T., *B.* **28**, 2175). Entsteht neben α.α-Dimethyl-glutarsäure bei allmählichem Eintragen der Lösung von 15—20 Tln. Kaliumpermanganat in der 40—50-fachen Menge Wasser in eine gekühlte wäßr. Emulsion von 20 Tln. Isocampherphoron $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{C(CH_3):CH}>CO$ (Syst. No. 616) (T., *B.* **30**, 257). Bei 7-stündigem Kochen von 2 Tln. Campholenoxydsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H}{C(CH_3)_2 — C \cdot CH_3}>O$ (Syst. No. 2573) (vgl. BÉHAL, *Bl.* [3] **27**, 404), verteilt in 50 ccm Wasser, mit 3 Tln. Chromsäure und 10 Tln. Schwefelsäure (von 50%) (T., *B.* **30**, 418). Bei der Oxydation von Isolauronolsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot C(CO_2H)}{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}>C \cdot CH_3$ (Syst. No. 894) mit Chromsäure und Schwefelsäure (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 534; PERKIN, *Soc.* **73**, 844). Aus Isolauronolsäure in Sodalösung mittels Ozons (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 588 Anm.). Durch Oxydation von 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2) (Syst. No. 453) mit $KMnO_4$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 702). Der Äthylester entsteht aus α.α-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid durch folgeweise Einw. von Natriumäthylat, Phosphortrichlorid und Zinkdimethyl (BLAISE, *C. r.* **128**, 183; *Bl.* [3] **21**, 719).

Prismen (aus Wasser). F: 48° (T., *B.* **30**, 253; BLANC, *Bl.* [3] **19**, 534), 48—49° (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 721), 50—51° (P., *Soc.* **73**, 845). Kp_{10}: 150°; Kp_{12}: 160,5°; Kp_{20}: 178° (T., *B.* **30**, 253). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (T., *B.* **28**, 2175). — Bei Einw. von alkalischer Bromlösung entsteht α.α-Dimethyl-glutarsäure (T., *B.* **30**, 254). — Ammoniumsalz. F: 110° (T., *B.* **30**, 253).

Oxim $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dimethylacetyl-buttersäure in verdünnter Kalilauge durch salzsaures Hydroxylamin (PERKIN, *Soc.* **73**, 845). — Nadeln. F: 97—98°.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln. F: 185° (TIEMANN, *B.* **30**, 253; PERKIN, *Soc.* **73**, 844; BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 721).

19. ***3.3-Dimethyl-hexanon-(4)-säure-(6), β-Oxo-γ.γ-dimethyl-pentan-α-carbonsäure, γ.γ-Dimethyl-γ-äthyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des 3.3-Dimethyl-hexanons-(4) mittels einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung, neben anderen Produkten (BRAUN, KITTEL, *M.* **27**, 809). — Flüssig. Kp_{12}: 110°. — Färbt sich beim Stehen allmählich braunrot. Gibt mit Natriumamalgam β-Oxy-γ.γ-dimethyl-γ-äthyl-buttersäure. — $AgC_8H_{13}O_3$. Nadeln.

20. ***3-Methyl-3-methylsäure-hexanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-hexan-γ-carbonsäure, α-Methyl-α-propyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α-Propyl-acetessigsäure-äthylester mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid (STIASSNY, *M.* **12**, 590). — Kp: 200—205°.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Methyl-acetessigsäure-äthylester mit $NaO \cdot C_2H_5$ und Propyljodid (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* **17**, 918). Aus α-Propyl-acetessigsäure-äthylester, $NaO \cdot C_2H_5$ und Methyljodid (JONES, *A.* **226**, 287). — Flüssig. Kp: 214° (L., K.), 215—217° (J.). D^{15}: 0,9585 (L., K.). D_4^{17}: 0,9575 (J.). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol β-Methyl-β-propyl-äthylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 328; *Bl.* [3] **31**, 1215; D. R. P. 164294; *C.* **1905 II**, 1700).

Amid $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäure-amid, Natriumpropylat und Propyljodid (H. MEYER, *M.* **28**, 2). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°.

21. ***3-Methyl-3-methylsäure-hexanon-(4), δ-Oxo-γ-methyl-hexan-γ-carbonsäure, α-Methyl-α-propionyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Propionyl-propionsäure-methylester mit Äthyljodid und Natriumäthylat auf 100° im geschlossenen Rohr (PINGEL, *A.* **245**, 92). — Flüssig. Kp: 208°.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 1,4 g Natrium in einem Gemisch aus 10 g α-Propionyl-propionsäure-äthylester und 40 g Benzol, fügt 9,5 g Äthyljodid hinzu und erwärmt $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade (ISRAEL, *A.* **231**, 233). Aus α-Propionyl-propionsäure-äthylester durch Äthyljodid und Natriumäthylat in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1269). — Öl. Kp_{18}: 97—98° (D., K.); Kp: 205—207° (J.). D^{15}: 0,966 (J.).

Nitril $C_8H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Man läßt auf Propionitril in absolutem Äther oder in Benzol Natrium einwirken, setzt die sich ausscheidende Natriumverbindung unter absolutem Äther mit Äthyljodid um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und dann mit Salzsäure (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **1**, 172, 548). — Flüssig. Kp: 195°. D^0: 0,9428 (H., B., *Bl.* [3] **1**, 173). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° Äthyl-sek.-butyl-keton, Kohlendioxyd und Ammoniak (H., B., *Bl.* [3] **1**, 550). Gibt ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 95° (H., B., *Bl.* [3] **1**, 176).

22. ***4-Methyl-3-methylsäure-hexanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-hexan-γ-carbonsäure, α-sek.-Butyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus sek.-Butyljodid und Natracetessigester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 116; L., *Bl.* [3] **35**, 963; CLARKE, *Am. Soc.* **30**, 1149). — Flüssig. Kp_{762}: 210—211° (CL.); Kp_{19}: 111—112° (B., L.; L.). D_4^0: 0,976 (B., L.; L.). — Wird durch Nitrosylsulfat in schwefelsaurer Lösung in Essigsäure und Oximino-sek.-butyl-essigsäureäthylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ neben geringen Mengen von Methyläthylbrenztraubensäureäthylester gespalten (B., L.; L.).

23. ***3-Methoäthyl-pentanon-(4)-säure-(1), β-Isopropyl-lävulinsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Isothujons $\begin{matrix} H_2C \text{———} CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ OC \cdot C(CH_3):C \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 617) mit Kaliumpermanganat-

lösung bei höchstens 5° (WALLACH, *A.* **323**, 336, 341). Man löst unter Erwärmen 4 g des Lactons $\begin{array}{l}CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2\\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 2475) in der berechneten Menge Kalilauge und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit 3,2 g Kaliumpermanganat (W., *A.* **323**, 344; vgl. SEMMLER, *B.* **33**, 276). — Krystalle. F: 73—74°; Kp_{10}: 145° (W.). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypobromit $CHBr_3$ und Isopropylbernsteinsäure (S.; W.).

Oxim $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 119—120° (W., *A.* **323**, 342).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle. F: 188—189°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (W., *A.* **323**, 341).

24. ***3-Äthyl-3-methylsäure-pentanon-(2), β-Oxo-γ-äthyl-pentan-γ-carbonsäure, α.α-Diäthyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 10%iger Kalilauge auf den entsprechenden Äthylester (s. u.) (CERESOLE, *B.* **16**, 830). — Stark sauer reagierende, dicke Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser. — Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen auf 60° unter Entwicklung von CO_2. Gibt beim Destillieren asymm. Diäthylaceton. — $Ba(C_8H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Ist in kalter wäßr. Lösung ziemlich beständig. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine braune, in Alkohol lösliche Trübung, und mit $AgNO_3$ einen Niederschlag, dessen wäßr. Lösung beim Erwärmen Silber abscheidet.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 11,5 g Natrium in 70 g Methylalkohol mit 1/2 Mol.-Gew. Acetessigsäureäthylester und 1/2 Mol.-Gew. Äthyljodid 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden und behandelt das Reaktionsprodukt, ein Gemisch von Äthylacetessigsäuremethyl- und -äthylester, ohne es zu trennen, von neuem auf die gleiche Weise mit Äthyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung; Ausbeute 70% (GRIGNARD, *Bl.* [3] **29**, 954; vgl. G., *A. ch.* [7] **27**, 568 Anm.). Aus Diäthylacetessigsäureäthylester mit Methylalkohol in Gegenwart von geringen Mengen Alkoholat (H. MEYER, *M.* **27**, 1088). — Flüssig. Kp_{750}: 206—207°; D^0: 1,0073; $D_4^{9,4}$: 0,9994; $n_D^{9,4}$: 1,43790 (G., *Bl.* [3] **29**, 955). — Wird von wäßr. Ammoniak teilweise verseift (H. M.). Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge Diäthylessigsäure und asymm. Diäthylaceton (G., *Bl.* [3] **29**, 955). Reaktion mit Methylmagnesiumjodid: GRIGNARD, *C. r.* **134**, 850; *A. ch.* [7] **27**, 568.

Äthylester, Diäthylacetessigester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Äthylacetessigester und Äthyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* **138**, 211; WISLICENUS, *A.* **186**, 161, 190). — *Darst.* Aus Äthylacetessigester, Äthyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 554). Reindarstellung: MICHAEL, *B.* **38**, 2096.

Flüssig. Kp: 218° (WISLICENUS, *A.* **186**, 191; MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 554; Kp: 215° bis 216° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 827); $Kp_{746,9}$: 214,6° (korr.) (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 135); Kp_{14}: 103,5° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2556), 105° (BR., *J. pr.* [2] **50**, 135). D_4^4: 0,9832; D_{15}^{15}: 0,9743; D_{20}^{20}: 0,9708; D_{25}^{25}: 0,9674 (P., *Soc.* **65**, 827); D_4^{17}: 0,9712 (BR., *J. pr.* [2] **50**, 143); D_4^{25}: 0,9646 (DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1923; *Ph. Ch.* **66**, 157). n_α^{17}: 1,43037; n_D^{17}: 1,43257; n_γ^{17}: 1,44255 (BR., *J. pr.* [2] **50**, 143). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 493. Viscosität: D., STUBBS, *Soc.* **93**, 1923; *Ph. Ch.* **66**, 157. Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **65**, 827. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 55—60° einen Kohlenwasserstoff C_8H_{18} (Bd. I, S. 165, No. 12c) (T., J., *B.* **42**, 2556). Liefert beim Kochen mit PCl_5 γ-Monochlor- und γ.γ-Dichlor-α.α-diäthylacetessigester, β-Chlor-α-äthyl-crotonsäureester und einen höher chlorierten Diäthylacetessigester (JAMES, *A.* **231**, 235); zur Einw. von PCl_5 vgl. auch BURTON, *Am.* **4**, 28. Konz. wäßr. Ammoniak wirkt bei 120—130° im geschlossenen Rohr nicht auf Diäthylacetessigester ein; bei 190—200° entstehen CO_2 und Diäthylaceton (JA., *A.* **231**, 244). Diäthylacetessigester wird im Gegensatz zum Dimethylacetessigester von n-Kalilauge nur sehr langsam verseift (vgl. DIECKMANN, *A.* **317**, 35 Anm.); Geschwindigkeit der Verseifung durch verdünnte wäßr. Natronlauge: GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* **40**, 625. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkwasser, sowie mit alkoholischen Ätzalkalien in CO_2, Alkohol und Diäthylaceton (FR., DUP., *A.* **138**, 211). Erhitzen des Diäthylacetessigesters mit alkoholischem Alkali bewirkt neben der „Ketonspaltung" (Bildung von CO_2 und Diäthylaceton) in um so größerem Umfang „Säurespaltung" (Bildung von Essigsäure und Diäthylessigsäure), je höher die Konzentration des Alkalis ist (WISLICENUS, *A.* **190**, 268, 273). Beim Kochen von Diäthylacetessigester mit alkoholischer Natriumäthylatlösung erfolgt vollständige Spaltung in Essigester und Diäthylessigester, selbst wenn nur ein Bruchteil von 1 Äquivalent Natriumäthylat angewendet wird; beim Erwärmen mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung entsteht neben diesen Spaltungsprodukten α.α-Diäthyl-γ-acetyl-acetessigester (DIECKMANN, *B.* **33**, 2670; vgl. WI., *A.* **186**, 200).

α.α-Diäthyl-acetessigsäure-äthylester-oxim, β-Oximino-α.α-diäthyl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diäthylacetessigester, salzsaurem Hydroxylamin und Soda durch Kochen in alkoholischer Lösung (Westenberger, *B.* 16, 2997; Betti, *G.* 28 I, 274). — Krystalle (aus Alkohol durch Wasser). F: 56—57° (B.). — Ist durch Alkalien nicht verseifbar (B.). Die Natriumverbindung ist schwer löslich in Natronlauge (B.).

α.α-Diäthyl-acetessigsäure-amid $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäure-amid, Natriumäthylatlösung und Äthyljodid (H. Meyer, *M.* 28, 2). — Nadeln (aus Wasser). F: 122—123°.

γ-Chlor-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{17}O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben γ.γ-Dichlor-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester bei 5-stündigem, gelindem Digerieren von Diäthylacetessigester mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (James, *A.* 231, 235); man trennt die Verbindungen durch Destillation mit Wasserdampf und gesondertes Auffangen der Destillate. — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 210—220°. D^{15}: 1,063. Liefert beim Kochen mit Natriummethylat wenig (nicht rein erhaltenen) Methoxydiäthylacetessigester $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und hauptsächlich α-Methoxy-β-oxo-γ-methyl-pentan $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

γ.γ-Dichlor-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben den Chlordiäthylacetessigsäureäthylester (James, *A.* 231, 239). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. D^{15}: 1,155. Liefert beim Kochen mit Natriummethylat sehr wenig (nicht rein erhaltenen) Dimethoxydiäthylacetessigester $(CH_3 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und hauptsächlich α'.α'-Dimethoxy-α.α-diäthyl-aceton $(CH_3 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$.

γ-Brom-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{17}O_3Br = CH_2Br \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintropfen der berechneten Menge Brom in Diäthylacetessigester (Conrad, Gast, *B.* 31, 2954). — Öl. Kp: 245—255° (teilweise Zers.) (C., G.). Kp_{75}: 164° (Lawrence, *Soc.* 75, 423).

β.β-Bis-isoamylsulfon-α.α-diäthyl-buttersäure-äthylester $C_{20}H_{40}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt ein Gemisch von Diäthylacetessigester und Isoamylmercaptan mit Chlorwasserstoff und oxydiert das ölige Mercaptol mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure (Posner, *B.* 34, 2672). — Nicht völlig zu reinigendes Öl. Liefert bei der Verseifung Isovaleriansäure und eine Verbindung $C_{14}H_{28}O_2S$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{28}O_2S$. *B.* Durch Verseifung des β.β-Bis-isoamylsulfon-α.α-diäthylbuttersäure-äthylesters (s. o.) mit alkoholischer Kalilauge (Posner, *B.* 34, 2673). — Öl. Kp_{760}: 220—230°.

25. ***2.2.4-Trimethyl-pentanon-(3)-säure (1), γ-Oxo-β.δ-dimethyl-pentan-β-carbonsäure, α.α.γ.γ-Tetramethyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von α-Brom-isobuttersäureester in Äther Magnesium, fügt zur Beschleunigung der Reaktion etwas Jod hinzu und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser. Ausbeute: 63% (Salkind, Ж. 38, 100; *C.* 1906 II, 315). Man gibt zu einer Lösung von α-Brom-isobuttersäureester in Äther Magnesium und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser; Ausbeute 67,3% (Zeltner, Reformatski, Ж. 38, 105; *C.* 1906 II, 316; Z., *B.* 41, 592; *J. pr.* [2] 78, 104). Wurde neben anderen Produkten erhalten bei der Einw. von Zink auf α-Brom-isobuttersäureester (in Gegenwart von Kohlensäureester) (Shdanowitsch, Ж. 40, 1362; *C.* 1909 I, 519). — Flüssig. Kp: 199—201° (Sa.); $Kp_{745,5}$: 202,5—203° (korr.) (Z.). — Gibt mit Semicarbazid eine bei 228—230° schmelzende Verbindung (Z., R.). Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Diisopropylketon (Sa.; Z.), mit alkoholischen Alkalien bezw. mit Natriumäthylatlösung Isobuttersäure (Sa.; Z.).

26. ***2.3-Dimethyl-3-methylsäure-pentanon-(4), β-Oxo-γ.δ-dimethyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Methyl-α-isopropyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Isopropyl-acetessigsäure-äthylester, Natriumäthylat und Methyljodid (van Romburgh, *R.* 5, 231). — Flüssig. Kp: 208—210° (korr.). D^{17}: 0,971.

8. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***Nonanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-octan-α-carbonsäure, β-Oxo-pelargonsäure, Önanthoylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hexylpropiolsäure (1 Mol.-Gew.) durch siedende alkoholische Kalilauge (3 Mol.-Gew.) (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 754; *Bl.* [3] **29**, 670). — Krystallinisch. — Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Kohlendioxyd und Methyl-hexyl-keton.

Önanthoylessigsäure-methylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthoylessigsäure und Methylalkohol durch konz. Schwefelsäure (M., D., *C. r.* **136**, 754; *Bl.* [3] **29**, 667, 670). — Kp_{19}: 132,5—134°. D^0: 0,982. — Kupfersalz. Stäbchen. F: 98—99°.

Dimethylacetal des Önanthoylessigsäure-methylesters, β.β-Dimethoxy-pelargonsäure-methylester $C_{12}H_{24}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Hexyl-propiolsäure-methylester mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol am Rückflußkühler, im Gemisch mit β-Methoxy-β-hexyl-acrylsäure-methylester (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 514). — Liefert beim Erhitzen auf 175° β-Methoxy-β-hexyl-acrylsäure-methylester.

Önanthoylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Önanthoylessigsäure und absolutem Alkohol durch konz. Schwefelsäure (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 754; *Bl.* [3] **29**, 667, 670). Aus β-Benzylamino-β-hexyl-acrylsäure-äthylester oder β-Diäthylamino-β-hexyl-acrylsäure-äthylester mittels Oxalsäure in alkoholhaltigem Äther (M., LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 1194). — Kp_{13}: 132—133°; Kp_{10}: 125—127° (M., D.). D^0: 0,9659 (M., D.). — Kupfersalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 86° (M., D.).

Nonanon-(3)-amid-(1), Önanthoylessigsäure-amid $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 4-stündiges Erhitzen einer Lösung von 4 Tln. Hexyl-propiolsäure-amid in 30 Tln. Alkohol mit 10 Tropfen Piperidin (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **144**, 806; *Bl.* [4] **1**, 1069). — Blättchen (aus Wasser). F: 106—107°. — Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt.

Nonanon-(3)-nitril-(1), Önanthoylessigsäure-nitril $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus β-Piperidino-β-hexyl-acrylsäure-nitril durch Oxalsäure in alkoholhaltigem Äther (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **144**, 492; *Bl.* [4] **1**, 1065). — Kp_{15}: 137—141°. D^{15}: 0,9375. Löslich in Ätzalkali- und Alkalicarbonat-Lösung. — Bildet mit Hydroxylamin 3-Hexyl-isoxazolon-(5)-imid $O<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3\\ C(:NH)\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4272) (M., L., *C. r.* **144**, 1283; *Bl.* [4] **1**, 1091), mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Hexyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3564) (M., L., *Bl.* [4] **1**, 1076).

2. ***Nonanon-(7)-säure-(1), ζ-Oxo-octan-α-carbonsäure, ζ-Oxo-pelargonsäure, ε-Propionyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Man führt Pimelinsäure in den Monoäthylester über, stellt aus diesem durch Thionylchlorid das Pimelinsäure-äthylester-chlorid dar, setzt letzteres mit $C_2H_5\cdot ZnI$ um und verseift den so erhaltenen Propionylcapronsäure-äthylester (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 490). — F: 42°[1]).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geht unter der Einw. von trocknem Natriumäthylat in Gegenwart von absolutem Äther in 1-Propylon-(1^1)-cyclohexanon-(2) über (BL., K., *C. r.* **148**, 1403).

3. ***Nonanalsäure, ϑ-Oxo-octan-α-carbonsäure, ϑ-Oxo-pelargonsäure, η-Formyl-n-caprylsäure, Azelainaldehydsäure*** $C_9H_{16}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Ölsäure-ozonid (Bd. II, S. 466) (HARRIES, TÜRK, *B.* **39**, 3737), sowie von Ölsäureozonid-peroxyd (Bd. II, S. 466—467) mit Wasser auf dem Wasserbade (HARRIES, THIEME, *A.* **343**, 357; HARRIES, TÜ., *B.* **39**, 3733). Neben anderen Produkten beim Erhitzen des Elaidinsäure-ozonid-peroxyds (Bd. II, S. 470) mit Wasser am Rückflußkühler (H., TH., *A.* **343**, 357). — Weiße Masse, die beim Erwärmen stechend, angenehm aldehydartig und rosenähnlich riecht. Beginnt bei 57° zu schmelzen, schmilzt vollständig bei 63° (H., TÜ.). Leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien, löslich in siedendem Petroläther, unlöslich in Wasser (H., TÜ.). — Fängt beim Erhitzen unter 15 mm Druck bei 100° an zu schäumen, färbt sich gegen 140° dunkel, zersetzt sich bei 160° unter Gasentwicklung und Destillation eines gelben Öles (Gemisch

---

[1]) In einer nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit beschreiben BLAISE und KOEHLER (*Bl.* [4] **7**, 215) die Propionylcapronsäure ausführlich.

eines Aldehyds und einer Säure) (H., Tü.). Rötet fuchsinschweflige Säure und reduziert ammoniakalische Silberlösung (H., Tü.). Wird beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt (H., Tü.). — Ammoniumsalz. In Wasser leicht löslich (H., Tü.). — Natriumsalz. Seifenähnlich. Schwer löslich in Wasser (H., Tü.). — Silbersalz. Schwer löslich (H., Tü.). — Calciumsalz. Amorph (H., Tü.).

Azelainaldehydsäure-peroxyd $C_9H_{16}O_4$ = $\overset{O}{\underset{O}{\vdots}}\!\!>$CH·$[CH_2]_7$·$CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Ölsäureozonid mit Wasser auf dem Wasserbade (Harries, *B.* **42**, 454). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei etwa 98°. Löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Azelainaldehydsäure bezw. Azelainsäure.

Semicarbazon der Azelainaldehydsäure $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = H_2N·CO·NH·N:CH·$[CH_2]_7$·CO_2H. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (Harries, Thieme, *A.* **343**, 359).

Azelainaldehydsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = OHC·$[CH_2]_7$·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Erwärmen des Ozonidperoxyds des Linolensäureäthylesters (Bd. II, S. 500) mit Wasser auf dem Wasserbade (Erdmann, Bedford, Raspe, *B.* **42**, 1338). — Öl. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Rötet fuchsinschweflige Säure. Gibt mit Natriumdisulfit eine feste Verbindung.

Diäthylacetal des Azelainaldehydsäure-äthylesters, ϑ.ϑ-Diäthoxy-pelargonsäure-äthylester $C_{15}H_{30}O_4$ = $(C_2H_5·O)_2$·CH·$[CH_2]_7$·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Azelainaldehydsäure durch 4%ige alkoholische Salzsäure (Harries, Türk, *B.* **39**, 3733). — Acetalartig riechendes Öl. Kp_{14}: 158—160°. Unlöslich in Wasser.

4. ***2-Methyl-octanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-octan-β-carbonsäure, α-n-Capronyl-propionsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = CH_3·$[CH_2]_4$·CO·$CH(CH_3)$·CO_2H.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = CH_3·$[CH_2]_4$·CO·$CH(CH_3)$·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus α-n-Capronyl-acetessigester und Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat; Ausbeute 61% (Locquin, *Bl.* [3] **31**, 596). — Kp_{12}: 128—129°. D_4^0: 0,963.

5. ***3-Methyl-octanon-(7)-säure-(1), ζ-Oxo-β-methyl-heptan-α-carbonsäure, β-Methyl-ε-acetyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = CH_3·CO·CH_2·CH_2·CH_2·$CH(CH_3)$·CH_2·CO_2H. *B.* Bei Einw. von Alkalien auf das 1-Methyl-4-äthylon-cyclo-hexanon-(3) (Léser, *Bl.* [3] **23**, 372). — Öl. Kp_8: 172—174° (L., *Bl.* [3] **23**, 373). — Gibt bei der Oxydation β-Methyl-adipinsäure (L., *Bl.* [3] **25**, 196).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = CH_3·C(:N·NH·CO·NH_2)·CH_2·CH_2·CH_2·$CH(CH_3)$·CH_2·CO_2H. F: 141—142° (L., *Bl.* [3] **23**, 373).

6. ***3-Methylsäure-octanon-(2), β-Oxo-octan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-önanthsäure, α-n-Amyl-acetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = CH_3·$[CH_2]_4$·CH(CO·CH_3)·CO_2H.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = CH_3·$[CH_2]_4$·CH(CO·CH_3)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Natrium-Acetessigester und normalem Amyljodid (Ponzio, Prandi, *G.* **28** II, 280). — Kp_{738}: 242—244°.

7. ***4-Methylsäure-octanon-(5), ε-Oxo-octan-δ-carbonsäure, α-Butyryl-n-valeriansäure*** $C_9H_{16}O_3$ = CH_3·CH_2·CH_2·CO·$CH(CH_2·CH_2·CH_3)$·CO_2H.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = CH_3·CH_2·CH_2·CO·$CH(CH_2·CH_2·CH_3)$·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus α-Butyryl-acetessigester, Propyljodid und Natriumäthylat (Locquin, *Bl.* [3] **31**, 594). — Ein mit etwas Propylacetessigester verunreinigtes Präparat zeigte: Kp_{10}: 112—113°; D_4^0: 0,958.

8. ***3-Äthyl-heptanon-(2)-säure-(7), ε-Oxo-δ-äthyl-hexan-α-carbonsäure, δ-Acetyl-önanthsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = CH_3·CO·$CH(C_2H_5)$·CH_2·CH_2·CH_2·CO_2H. *B.* Durch Einw. von wäßr. Alkalien auf 1-Äthyl-1-äthylon-cyclopentanon-(2) (Blaise, Koehler, *C. r.* **148**, 1403).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = CH_3·CO·$CH(C_2H_5)$·CH_2·CH_2·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf 1-Äthyl-1-äthylon-cyclopentanon-(2) (B., K., *C. r.* **148**, 1403). — Kp_{14}: 134—136°.

9. ***2.2-Dimethyl-heptanon-(6)-säure-(1), ζ-Oxo-β-methyl-heptan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-δ-acetyl-n-valeriansäure, Geronsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = CH_3·CO·CH_2·CH_2·CH_2·$C(CH_3)_2$·CO_2H. Zur Konstitution vgl. Tiemann, *B.* **33**, 3707. — *B.* Bei der Oxydation des β-Jonons $\begin{matrix} CH_2·C(CH_3)_2·C—CH:CH \\ CH_2—CH_2——C·CH_3 \quad CO·CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 620) (vgl. T., *B.*

33, 3710) in Eiswasser durch Kaliumpermanganat neben anderen Produkten (T., *B.* 31, 872; vgl. T., *B.* 31, 857). Durch Oxydation von β-Cyclocitral $\begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot CHO \\ CH_2—CH_2—C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 617), neben β-Cyclogeraniumsäure (T., *B.* 33, 3722). Neben anderen Produkten durch Oxydation des bei der Inversion von Geraniolen (Bd. I, S. 260) entstehenden Gemisches von α- und β-Cyclogeraniolen mit $KMnO_4$ (T., *B.* 33, 3711). Durch Einw. von kalter konz. Schwefelsäure auf α-Cinensäure $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2—C(CH_3)\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2572), neben anderen Produkten (Rupe, Liechtenhan, *B.* 41, 1281). — Öl. Kp_{739}: 275—280°; $Kp_{11,5}$: 168,8° bis 169,4°; D_4^{20}: 1,0211; n_D^{20}: 1,44883 (R., L.). — Gibt mit alkalischer Bromlösung α.α-Dimethyl-adipinsäure (T., *B.* 31, 860; 33, 3707) und Bromoform (R., L.). Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,48) unter Eiskühlung α.α-Dimethyl-glutarsäure (R., L.).

Oxim $C_9H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Prismenförmige Krystalle (aus CS_2). F: 93—93,5°. Sehr leicht löslich (R., L., *B.* 41, 1283).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Essigester). F: 164° (Tiemann, *B.* 31, 859), 165° (Rupe, Liechtenhan, *B.* 41, 1282). Schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin; ziemlich schwer in Alkohol und Methylalkohol (R., L.).

Geronsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Geronsäure mit Alkohol und etwa 40%iger Schwefelsäure (R., L., *B.* 41, 1282). — $Kp_{12,5}$: 121,5°.

10. ***2-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(4), δ-Oxo-β-methyl-heptan-γ-carbonsäure, α-Butyryl-isovaleriansäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Butyryl-acetessigester, Isopropyljodid und Natriumäthylat; Ausbeute gering (Locquin, *Bl.* [3] 31, 594). — Siedet unter 14 mm Druck gegen 111°. D_4^0: 0,962.

11. ***2-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(6), ζ-Oxo-β-methyl-heptan-γ-carbonsäure, α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. Das optische Verhalten der nachstehend unter a—c aufgeführten Präparate, die ihrer Herkunft nach optisch aktiv gewesen sein könnten, ist nicht festgestellt.

a) ***α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure aus Dihydropulegenon*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Dihydropulegenon $C_9H_{16}O$ mit Kaliumpermanganat, neben 2.6-Dimethyl-heptanon-(5)-säure-(1) (S. 716) (Wallach, Collmann, Thede, *A.* 327, 139, 154). — Kp_{15}: 154—155°. — Wird von Natriumhypobromit zu Bromoform und α-Isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 698) oxydiert.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. Schmilzt gegen 140—150° (W., C., T., *A.* 327, 138).

b) ***α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure aus Dihydrocampherphoron*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dihydrocampherphoron $C_9H_{16}O$ (aus Campherphoron) mit Kaliumpermanganat (Semmler, *B.* 37, 239). — Kp_{14}: 156°. — Wird von Natriumhypobromit zu α-Isopropyl-glutarsäure oxydiert.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. F: 140° (S., *B.* 37, 239).

c) ***α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure aus Buccocampher*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Buccocampher mit Ozon bei Gegenwart von Wasser (Semmler, Mc Kenzie, *B.* 39, 1164). — F: 41°. Kp_{14}: 165°. D^{20}: 1,041. n_D: 1,45862. — Wird von Natriumhypobromit zu α-Isopropyl-glutarsäure oxydiert. — Das Silbersalz ist in Wasser löslich.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. F: 157° (S., Mc K., *B.* 39, 1164).

12. ***2-Methyl-4-methylsäure-heptanon-(6), β-Oxo-ζ-methyl-heptan-δ-carbonsäure, α-Isobutyl-lävulinsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrolyse von α-Isobutyl-α'-acetyl-bernsteinsäureester mit konz. Salzsäure (Bentley, Perkin, *Soc.* 73, 57). — Öl. Kp_{30}: 190°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit Isobutylbernsteinsäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Tafeln. F: 192° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig (B., P., *Soc.* **73**, 52).

a-Isobutyl-lävulinsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{25}: 150—160° (B., P., *Soc.* **73**, 59).

Verbindung $C_{18}H_{30}O_5$. *B.* Aus *a*-Isobutyl-lävulinsäure-äthylester durch längeres Kochen mit Wasser (B., P., *Soc.* **73**, 59). — Krystalle. F: 175—180°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — $AgC_{18}H_{29}O_5$. Weißer amorpher Niederschlag.

13. ***2-Methyl-5-methylsäure-heptanon-(4), δ-Oxo-ζ-methyl-heptan-γ-carbonsäure, α-Isovaleryl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *a*-Isovaleryl-acetessigester, Äthyljodid und Natriumäthylat; Ausbeute 84—85% (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 595). — Kp_{11}: 107—108°. D_4^0: 0,959.

14. ***2-Methyl-5-methylsäure-heptanon-(6), β-Oxo-ζ-methyl-heptan-γ-carbonsäure, δ-Methyl-α-acetyl-n-capronsäure, β-Oxo-α-isoamyl-buttersäure, α-Isoamyl-acetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Die Angaben über die Derivate der Isoamylacetessigsäure beziehen sich, falls nichts anderes bemerkt ist, auf Präparate, zu deren Darstellung ein aus Gärungsamylalkohol gewonnenes, daher nicht einheitliches Isoamylbromid bezw. -jodid benutzt wurde (vgl. LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 759).

Äthylester, *a*-Isoamyl-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natracetessigester und Isoamyljodid in Alkohol (PETERS, *B.* **20**, 3322 Anm.; LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 759). — Flüssig. Kp: 227—228° (PETERS); Kp_{767}: 234—235° (BISCHOFF, *B.* **28**, 2627). Für ein Präparat aus synthetischem Isoamyljodid (vgl. Bd. I, S. 138) wurde gefunden Kp_{12}: 114—115°; D_4^0: 0,957 (L.). — Liefert beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Äthylnitrit in eine mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte, absolut-alkoholische Lösung das Oxim des Isobutylbrenztraubensäureesters (BOUVEAULT, L., *C. r.* **135**, 296). Über die Bildung von kolloidalem Kaliumchlorid bei der Umsetzung von Kalium-Isoamylacetessigester mit Chloressigester oder Chloraceton in wasserfreien Solvenzien vgl. PAAL, ZAHN, *B.* **42**, 290. Über die Bildung von kolloidalem Kaliumjodid bei der Umsetzung von Kalium-Isoamylacetessigester mit *β*-Jod-propionsäureester in wasserfreien Medien vgl. P., Z., *B.* **42**, 299.

Imid des Äthylesters, *β*-Imino-*a*-isoamyl-buttersäure-äthylester bezw. *β*-Amino-*a*-isoamyl-crotonsäure-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[:C(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) durch wäßriges Ammoniak (PETERS, *A.* **257**, 350). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 50°.

a-Isoamyl-acetessigsäure-amid $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester durch wäßriges Ammoniak (P., *A.* **257**, 350). — Krystalle. F: 129°.

15. ***2.6-Dimethyl-heptanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-ζ-methyl-heptan-β-carbonsäure, α-Isocapronyl-propionsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *a*-Isocapronyl-acetessigester und Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 599). — Kp_{13}: 117—118°. D_4^0: 0,961.

16. ***2.6-Dimethyl-heptanon-(5)-säure-(1), ε-Oxo-ζ-methyl-heptan-β-carbonsäure, α-Methyl-γ-isobutyryl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Das optische Verhalten der nachstehend unter a—c aufgeführten Präparate, die ihrer Herkunft nach optisch aktiv gewesen sein könnten, ist nicht festgestellt.

a) ***a-Methyl-γ-isobutyryl-buttersäure aus Carvenon*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei Oxydation von Carvenon $C_{10}H_{16}O$ mit $KMnO_4$ in Wasser (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2892). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{14}: 166—168°. D^{20}: 1,0214. n_D: 1,4488. — Zerfällt durch Oxydation in Aceton und *a*-Methylglutarsäure.

Oxim $C_9H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. F: 67—68°. Schwer löslich in Wasser (T., S., *B.* **31**, 2893).

b) ***α-Methyl-γ-isobutyryl-buttersäure aus Pulegen*** $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Dihydropulegenon $C_9H_{16}O$ mit $KMnO_4$, neben 2-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(6) (S. 714) (WALLACH, COLLMANN, THEDE, *A.* **327**, 138, 154). Durch Oxydation von Pulegen C_9H_{16} mit $KMnO_4$ (WALLACH, COLLMANN, *C.* **1902** I, 1295; W., SELDIS, *A.* **327**, 140). — Öl. Kp_{15}: 164°; Kp: 265° (W., C.; W., S.). — Die Oxydation mit Natriumhypobromit führt zu Bromoform, Essigsäure, Buttersäure, Methylbernsteinsäure und α-Methyl-glutarsäure; Chromsäure oxydiert zu Aceton und α-Methyl-glutarsäure (W., S.). — $AgC_9H_{15}O_3$ (W., S.).

Oxim $C_9H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 76—77° (W., S., *A.* **327**, 142, 146).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 164° (W., C., *C.* **1902** I, 1295; W., C., TH., *A.* **327**, 138; W., S., *A.* **327**, 141).

c) ***α-Methyl-γ-isobutyryl-buttersäure aus Dihydrocampherphoron*** $C_9H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dihydrocampherphoron $C_9H_{16}O$ (aus Campherphoron) mit $KMnO_4$ (SEMMLER, *B.* **37**, 238). — Kp_{14}: 166° bis 168°. D: 1,0214. n_D: 1,4488. — Gibt bei weiterer Oxydation α-Methyl-glutarsäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 167—168° (SEM., *B.* **37**, 238).

17. ***4-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-heptan-γ-carbonsäure, β-Methyl-α-acetyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetessigester und 2-Jod-pentan in Benzol, neben anderen Produkten (CLARKE, *B.* **40**, 353; *Am.* **39**, 90). — Flüssig. Kp_{760}: 226°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Kochen mit 10%iger Kalilauge in 4-Methyl-heptanon-(2) über.

18 ***5-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(2), β-Oxo-ε-methyl-heptan-γ-carbonsäure γ-Methyl-α-acetyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. (Rechtsdrehende Form, α-d-Amyl-acetessigsäure.)

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von aktivem Amyljodid ($[\alpha]_D^{20}$: +3,69) (vgl. Bd. I, S. 138) auf Natracetessigester (WELT, *Bl.* [3] **13**, 186; *A. ch.* [7] **6**, 130). — Flüssig. Siedet zwischen 223° und 233° unter teilweiser Zersetzung (WELT). $D_{4\,vac}^{20}$: 0,9455 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 15). $[\alpha]_D$: 48,93° (WELT). Rotationsdispersion: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 15.

19. ***4.4-Dimethyl-heptanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-γ.γ-dimethyl-hexan-α-carbonsäure, γ.γ-Dimethyl-δ-acetyl-n-valeriansäure, Isogeronsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. TIEMANN, *B.* **33**, 3707. — *B.* Bei der Oxydation von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(4) $C_9H_{16}O$ (Syst. No. 612) mittels 3%iger Kaliumpermanganatlösung (WALLACH, *A.* **324**, 109). Durch Ketonspaltung der Dimethylacetyladipinsäure-äthylestersäure $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, bewirkt durch kochende Kalilauge (T., *B.* **33**, 3718). Durch Oxydation von α-Cyclogeraniumsäure $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\\ CH_2—CH{=}C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 894) (vgl. T., *B.* **33**, 3713) erst mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromsäure und Schwefelsäure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **31**, 883) oder neben anderen Produkten bei der Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Alkalien (T., *B.* **33**, 3715). Neben anderen Produkten durch Oxydation des bei der Inversion von Geraniolen (Bd. I, S. 260) entstehenden Gemisches von α- und β-Cyclogeraniolen mit wäßr. Kaliumpermanganat (T., *B.* **33**, 3711). Bei der Oxydation von Dioxydihydrocyclogeraniumsäure (Syst. No. 1100) durch Chromsäure und Essigsäure auf dem Wasserbade (T., *B.* **33**, 3717). Bei der Oxydation von Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_2—CO—C(OH)\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 1397) durch Chromsäure und Essigsäure auf dem Wasserbade (T., *B.* **33**, 3717). Bei der Oxydation des α-Jonons $\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH—CH:CH\\ CH_2—CH{=}C\cdot CH_3 \quad CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 620) in Eiswasser durch $KMnO_4$ (T., *B.* **33**, 3726). — Öl. Kp_{10}: 162—167° (W.). In Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich (T., SCHM.). — Gibt mit alkalischer Bromlösung β.β-Dimethyl-adipinsäure und $CHBr_3$ bezw. CBr_4 (T., SCHM.; W.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). F: 198°. Fast unlöslich in Essigester (T., SCHM., *B.* 31, 883).

20. ***4-Methyl-4-methylsäure-heptanon-(3), γ-Oxo-δ-methyl-heptan-δ-carbonsäure, α-Methyl-α-propionyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Methylester $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch dreistündiges Erhitzen von 5 g α-Propionyl-propionsäure-methylester mit 5,9 g Propyljodid und einer Lösung von 0,8 Natrium in 8 g absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° und schließlich auf 130° (PINGEL, *A.* 245, 93). — Flüssig. Kp: 219—220°.

21. ***3-Methoäthyl-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-isopropyl-pentan-α-carbonsäure, β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Isopropyldihydroresorcin $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 667) mit Barytwasser (CROSSLEY, *Soc.* 81, 680). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{15}: 187°. — Zersetzt sich bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck. Bei Oxydation und Salpetersäure (D: 1,15) entsteht Isopropylbernsteinsäure. — $AgC_9H_{15}O_3$. Weißer Niederschlag.

Oxim $C_9H_{17}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure in Alkohol, salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (C., *Soc.* 81, 681). — Nadeln (aus Essigester). F: 93—94°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Platten (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 144° unter langsamer Gasentwicklung (C., *Soc.* 81, 681).

β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isobutylidenacetessigester und Malonsäureester in Gegenwart von Kaliumäthylat (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* 126, 251). — Ätherisch riechendes Öl. Kp: 170°. — Gibt bei Einw. von Natriumäthylat 3.4-Bis-methoäthyl-hexen-(3)-disäure-diäthylester (vgl. Bd. II, S. 801).

b) ***β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure von ungewissem optischen Verhalten*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Apofenchen C_9H_{16} (Syst. No. 453) mit $KMnO_4$ in kalter neutraler Lösung (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* 146, 182). — Wird durch alkalische Bromlösung zu $CHBr_3$ und β-Isopropyl-glutarsäure oxydiert.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 175—177°. Schwer löslich in Alkohol (B., L., *C. r.* 146, 182).

22. ***3-Methoäthyl-3-methylsäure-pentanon-(2), β-Oxo-γ-isopropyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α-isopropyl-acetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-Äthylacetessigester und Isopropyljodid in siedender alkoholischer Lösung (CLARKE, *Am.* 39, 576). — Flüssig. Kp_{760}: 224°. Mischbar mit Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform. — Ist nur sehr schwer verseifbar.

23. ***Oxo-carbonsäure*** $C_9H_{16}O_3$ ***aus Isothujon*** [vielleicht 2.4-Dimethyl-3-methylsäure-hexanon-(5) $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$]. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Isothujons $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}C(CH_3)}{CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 617) mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei niedriger Temperatur (WALLACH, *A.* 323, 340). — Flüssig. Kp_{11}: 158°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit neben einem Lacton wahrscheinlich Isopropylbernsteinsäure. — Silbersalz. Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Oxim $C_8H_{17}O_3N = C_8H_{15}(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 77° (W., *A.* 323, 341).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = C_8H_{15}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Oktaederartige Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 154—156°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (W., *A.* 323, 340).

9. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***Decanon-(8)-säure-(1), η-Oxo-nonan-α-carbonsäure, η-Oxo-caprinsäure, ζ-Propionyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Man führt Korksäure über den Korksäurediäthylester in den Monoäthylester über, stellt aus diesem durch Thionylchlorid das Korksäure-äthylester-chlorid dar, setzt es mit Äthylzinkjodid um und verseift den erhaltenen Propionylönanthsäure-äthylester (Blaise, Koehler, *C. r.* 148, 490[1])). — F: 64°.

2. ***2-Methyl-nonanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-nonan-β-carbonsäure, β-n-Capronyl-isobuttersäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des α-Methyl-α'-n-capronyl-bernsteinsäureesters mittels siedender 30%iger Kalilauge (Blaise, Luttringer, *Bl.* [3] 33, 1101). — Krystalle (aus Petroläther). F: 33°. Kp_{33}: 190°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in α-Methyl-γ-n-amyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) über.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 138° (Zers.) (B., L., *Bl.* [3] 33, 1102).

3. ***3-Methyl-nonanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-β-methyl-octan-α-carbonsäure, Methyl-hexyl-brenztraubensäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit 4%iger Kalilauge in der Kälte (Locquin, *Bl.* [3] 31, 1153). — Öl. Kp_9: 124—125°. D_4^0: 0,991.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Oxims des Methyl-hexyl-brenztraubensäure-äthylesters (s. u.) mit 10%iger wäßr. Kalilauge in der Kälte (L., *Bl.* [3] 31, 1075). — Stearinartige Masse. F: 89—90° (korr.). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Benzol). F: 121—121,5° (korr.). Ziemlich löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in heißem Petroläther (L., *Bl.* [3] 31, 1153).

Methyl-hexyl-brenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Bleikammerkrystallen auf das Oxim des Methyl-hexyl-brenztraubensäureäthylesters (s. u.) in Gegenwart von 85%iger Ameisensäure; Ausbeute 55% (L., *Bl.* [3] 31, 1153). — Flüssig. Kp_{12}: 123—124°. D_4^0: 0,944.

Methyl-hexyl-brenztraubensäure-äthylester-oxim $C_{12}H_{23}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkrystallen) auf β-Methyl-α-acetyl-pelargonsäure-äthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei etwa 0° (Bouveault, Locquin, *C. r.* 135, 181; *Bl.* [3] 31, 1057; L., *Bl.* [3] 31, 1075). — Öl. Kp_{16}: 177°. D_4^0: 0,9859.

4. ***3-Methylsäure-nonanon-(2), β-Oxo-nonan-γ-carbonsäure, α-n-Hexyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Jod-hexan und Natracetessigester (Blaise, Luttringer, *Bl.* [3] 33, 827). — Kp_{25}: 149°. — Liefert beim Verseifen mit 30%iger Kalilauge Nonanon-(2). Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

5. ***3-Methylsäure-nonanon-(4), δ-Oxo-nonan-γ-carbonsäure, α-n-Capronyl-buttersäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-n-Capronyl-acetessigsäure-äthylester und Äthyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat; Ausbeute 75—80% (Locquin, *C. r.* 135, 110). — Kp_{13}: 128—129°. D_4^0: 0,9325.

6. ***2.6-Dimethyl-octanon-(7)-säure-(1), η-Oxo-ζ-methyl-octan-β-carbonsäure, α-Methyl-ε-acetyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$

[1]) In einer nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit beschreiben Blaise und Koehler (*Bl.* [4] 7, 215) die Propionylönanthsäure ausführlich.

$CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben β.ζ-Diacetyl-heptan und den beiden stereoisomeren α.α'-Dimethyl-pimelinsäuren (vgl. KIPPING, *Soc.* **67**, 142) bei der Verseifung von α.α'-Dimethyl-α.α'-diacetyl-pimelinsäureester in heißem Alkohol mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* **59**, 582, 584). — Flüssig. Kp_{45}: 215—217°; Kp_{70}: 226—228° (K., M.). — $AgC_{10}H_{17}O_3$. Niederschlag (K., M.).

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Dickes Öl (K., M., *Soc.* **59**, 586).

α-Methyl-ε-acetyl-önanthsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp_{70}: 182—183° (K., M., *Soc.* **59**, 585).

7. ***2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8), ε-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. **Optisch aktive Form, „Oxymenthylsäure".** *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Menthen $CH_3 \cdot CH \lt \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \gt C \cdot CH(CH_3)_2$ mit $KMnO_4$ in Wasser (WAGNER, *B.* **27**, 1639). Bei der Oxydation von Menthol $C_{10}H_{20}O$ durch $KMnO_4$ und verdünnte Schwefelsäure (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 440, 447; vgl. SEMMLER, *B.* **25**, 3520). Neben Menthon beim Eintragen einer Lösung von 30 Tln. Menthol in 30 Tln. Eisessig in ein Gemisch aus 22,5 Tln. Chromsäure, 22,5 Tln. Wasser und 150 Tln. Eisessig (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 368). Bei der Oxydation von Menthon mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (BE., ME., *A.* **289**, 371). Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf Menthon in Sauerstoff in Gegenwart von Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **42**, 1513; *R. A. L.* [5] **18 I**, 319). Beim Kochen von 1-Methyl-3-methopropylon-(3[1])-cyclopentanon-(4) mit Kalilauge (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 29). Bei der Oxydation des β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeraldehyds (Bd. I, S. 800) mit $KMnO_4$ (SEMMLER, *B.* **40**, 2961). Durch Oxydation der beiden stereoisomeren 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säuren-(8) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (BAEY., SEUFFERT, *B.* **32**, 3624). Beim Kochen des Oxims der β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure (s. u.) mit 5 Tln. verdünnter Schwefelsäure (BAEY., OEHLER, *B.* **29**, 27). — Öl. Kp_{12}: 174—175° (C., SI.); Kp_{15}: 173—175° (A.); Kp_{19}: 182—185° (WAG.); Kp_{20}: 186—187° (BAEY., OE.); Kp: 288—290° (WAG.), 292° (geringe Zers.) (BE., ME.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (A.). Optisch aktiv (BAEY., SEU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 405). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oder mit Chromsäure und Schwefelsäure β-Methyl-adipinsäure (BE., ME., *A.* **289**, 378). Liefert in siedendem absolutem Alkohol mit Natrium zwei diastereoisomere 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säuren-(8) (BAEY., OE.; BAEY., SEU.). Gibt mit Brom in Chloroform ein sirupöses Dibromderivat $C_{10}H_{16}O_3Br_2$ (BE., ME., *A.* **289**, 374).

$Cu(C_{10}H_{17}O_3)_2$. Blaugrüne Nädelchen (BE., ME.). — $AgC_{10}H_{17}O_3$. Tafeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser (A.). — Bariumsalz. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser (BE., ME.).

Oxim, „Menthoximsäure" $C_{10}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Nitrosomenthon beim Eintragen von 76 g Isoamylnitrit in ein gekühltes Gemisch von 100 g Menthon und 25 g konz. Salzsäure (BAEYER, MANASSE, *B.* **27**, 1914). Man gibt nacheinander 1 Mol.-Gew. Menthon und 1 Mol.-Gew. Amylnitrit zu einer Lösung von etwas mehr als 1 At.-Gew. Natrium in Alkohol (CLARKE, LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **93**, 37). Bei 1-tägigem Stehen der mit 8,8 Tln. Soda versetzten Lösung von 10 Tln. Oxymenthylsäure und $5^1/_2$ Tln. salzsaurem Hydroxylamin in 50 Tln. Alkohol (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98,5° (BAEY., MAN.), 96,5° (BE., ME.), 103° (BAEY., OEHLER, *B.* **29**, 27). Löslich in 23,69 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (BECKM., MEHRL.). Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Hydroxylamin und Oxymenthylsäure (BAEY., MAN.). — $NaC_{10}H_{18}O_3N$. Krystallinisch. Zerfließlich (BE., ME.). — $Cu(C_{10}H_{18}O_3N)_2$. Hellgrüner amorpher Niederschlag (BE., ME.). — $AgC_{10}H_{18}O_3N$. Flockiger Niederschlag (BE., ME.).

Acetylverbindung des Oxims $C_{12}H_{21}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Menthoximsäure mit Acetylchlorid und überschüssigem Essigsäureanhydrid (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 374). — Krystalle (aus Äther). F: 91°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Oxims (s. o.) mit einer wäßr. Lösung von essigsaurem Semicarbazid (CLARKE, LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **93**, 37). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 152° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 27).

β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure-methylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{17}: 136—137° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 450).

β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansaurem Silber und

Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 451). Aus β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 27). — Flüssig. Kp_{25}: 153—155° (BAEY., OE.). — Gibt mit Natrium in Xylol 1-Methyl-3-methopropylon-(3¹)-cyclopentanon-(4) und Alkohol (BAEY., OE.). Wird beim Erhitzen mit Acetylchlorid nicht verändert (A.).

β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure-äthylester-oxim $C_{12}H_{23}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in konz. Natronlauge (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* 289, 373).

8. ***3.3-Dimethyl-octanon-(7)-säure-(1), ζ-Oxo-β.β-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, β.β-Dimethyl-ε-acetyl-n-capronsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Tetrahydroeucarvon $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 613) mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung (BAEYER, *B.* 31, 2073). Durch Oxydation von Tetrahydroeucarvon mit Chromsäure und wäßr. Schwefelsäure (WALLACH, KÖHLER, *A.* 339, 109). — Öl. Kp_{39}: 194—196° (W., K.). — Bei der Oxydation mit Hypobromit entsteht β.β-Dimethyl-pimelinsäure (B.; W., K.).

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Prismen. F: 100—101° (W., K., *A.* 339, 110), 101—102° (B., *B.* 31, 2073).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Essigester oder Methylalkohol). F: 170—171° (W., K., *A.* 339, 109, 110), 191° (B., *B.* 31, 2073). Löslich in Chloroform und Eisessig (B.).

9. ***4-Methyl-3-methylsäure-octanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-octan-γ-carbonsäure, β-Methyl-α-acetyl-önanthsäure, α-sek.-Hexyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Jod-hexan, Acetessigester und Natriumäthylat (LEES, *Soc.* 81, 1594). — Öl. Kp_{760}: 243° bis 245°; Kp_{17}: 130—132°. — Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Braunfärbung.

ζ-Brom-β-methyl-α-acetyl-önanthsäure-äthylester (?) $C_{10}H_{17}O_3Br$ = $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von 2,3 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol erst mit 13 g Acetessigester und dann mit 24,5 g 1.5-Dibrom-hexan und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 211). — Dickes, unangenehm riechendes Öl. Entwickelt bei 250—270° Bromwasserstoff.

10. ***3.6-Dimethyl-octanon-(7)-säure-(1), ζ-Oxo-β.ε-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, β-Methyl-ε-acetyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von 10%iger Kalilauge auf 1.4-Dimethyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2) (LÉSER, *Bl.* [3] 25, 199). — Dickes Öl. Kp_{12}: 181—182°. — Silbersalz. Krystalle.

11. ***4.4-Dimethyl-octanon-(2)-säure-(8), ζ-Oxo-δ.δ-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, δ.δ-Dimethyl-ε-acetyl-n-capronsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1.1-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3) mit alkoholischer Kalilauge (LÉSER, *C. r.* 128, 734; *Bl.* [3] 21, 548). — Kp_{20}: 190—191°. — Wird von Hypobromit zu β.β-Dimethyl-pimelinsäure oxydiert. — $AgC_{10}H_{17}O_3$. Löslich in siedendem Wasser. — Bariumsalz. Zerfließlich.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 101—101,5° (LÉSER, *C. r.* 128, 735; *Bl.* [3] 21, 548).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 161° (LÉSER, *Bl.* [3] 21, 548).

δ.δ-Dimethyl-ε-acetyl-n-capronsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Fruchtartig riechendes Öl. Kp_{20}: 149° (LÉSER, *C. r.* 128, 734).

12. ***3-Methoäthyl-heptanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-β-isopropyl-hexan-α-carbonsäure, β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Das optische Verhalten der nachstehend unter a—c aufgeführten Präparate, die ihrer Herkunft nach optisch aktiv gewesen sein könnten, ist nicht festgestellt.

a) ***β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure aus Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$ (Syst. No. 613) mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung bei 40—45° (BAEYER,

OEHLER, *B.* **29**, 36) oder mit Chromsäure und wäßr. Schwefelsäure (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 113). Man gibt zu einem Gemisch von 50 g Tetrahydrocarvon und 40 g Isoamylnitrit unter Kühlung 30 g konz. Salzsäure, isoliert nach mehrstündigem Stehen die rohe Oximsäure durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern und Extrahieren mit Äther und kocht sie mit 12 Tln. verdünnter Schwefelsäure (B., OE., *B.* **29**, 31). Man verseift das bei der Oxydation des Tetrahydrocarvons mit CAROscher Säure entstehende Lacton $(CH_3)_2CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / CH_2—CO—O zu der entsprechenden Oxysäure und oxydiert diese mit BECKMANNscher Mischung (B., VILLIGER, *B.* **32**, 3630). Man behandelt die aus Tetrahydrocarvonisoxim erhältliche 6-Amino-3-methoäthyl-hexansäure-(1) mit salpetriger Säure und oxydiert die hierbei entstehende Oxysäure mit Chromsäure in Eisessig (WALLACH, *A.* **323**, 329). Bei 1-stündigem Kochen von 3-Methoäthyl-1-äthylon-cyclopentanon-(5) mit verdünnter Kalilauge (B., OE., *B.* **29**, 33). — Krystalle. F: 37—38° (W., *A.* **323**, 330), 40° (B., OE.). Kp_{20}: 192° (B., OE.). — Gibt in siedender Sodalösung mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung Isopropylbernsteinsäure (B., OE., *B.* **29**, 36). Liefert bei der Oxydation mit Hypobromit β-Isopropyl-adipinsäure (W., K., *A.* **339**, 113).

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Bisnitrosotetrahydrocarvon (s. bei Tetrahydrocarvon, Syst. No. 613) und Äther-Chlorwasserstoff (B., OE., *B.* **29**, 31). — Krystalle. F: 75—78°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153° (B., OE., *B.* **29**, 31).

β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (B., OE., *B.* **29**, 32). — Kp_{12}: 143—146°. — Beim Digerieren mit Natrium in Xylol entsteht 3-Methoäthyl-1-äthylon-cyclopentanon-(5).

b) ***β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure aus Dihydroterpinen*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des aus Dihydroterpinen durch Einw. von Ozon entstehenden 3-Methoäthyl-heptanon-(6)-als-(1) (Bd. I, S. 800) mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (SEMMLER, *B.* **40**, 2961). — Kp_9: 174—180°. D^{20}: 1,019. n_D: 1,45662.

c) ***β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure aus Campherimin*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht neben Dihydrocampholensäurenitril, wenn man Luft durch Campherimin (s. bei Campher, Syst. No. 618) leitet, das auf 100° erwärmt wird; beim Verseifen des Nitrils mit siedender alkoholischer Kalilauge erhält man neben einer Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ (s. u.) die β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure, die man als Semicarbazon isoliert (MAHLA, TIEMANN, *B.* **33**, 1930, 1936).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 158° (M., T., *B.* **33**, 1938).

β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure-nitril $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Siehe bei der Säure. — Kp_{16}: 157°; D^{23}: 0,9402; n_D: 1,45129 (M., T., *B.* **33**, 1936). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht β-Isopropylglutarsäure.

Verbindung $C_{10}H_{17}ON$. *B.* Beim Kochen des β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäurenitrils mit alkoholischer Kalilauge (M., T., *B.* **33**, 1937). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Verflüchtigt sich beim Trocknen bei 98°. Sublimiert leicht, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 127°. Besitzt schwach basische Eigenschaften. — Das Semicarbazon schmilzt bei 214°.

Semicarbazon des β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure-nitrils $C_{11}H_{20}ON_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CN$. Krystalle (aus Essigester). F: 135° (M., T., *B.* **33**, 1937).

13. *4-Äthylon-4-methylsäure-heptan. δ-Acetyl-heptan-δ-carbonsäure. a.a-Dipropyl-acetessigsäure* $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol und gibt erst 202,2 g α-Propyl-acetessigsäure-äthylester und dann allmählich 200 g Propyljodid hinzu (BURTON, *Am.* **3**, 386). — Flüssig. Kp: 235° bis 236°. D_0^0: 0,9585. — Wird von (schwacher oder starker) Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Dipropylessigsäure gespalten. Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam, selbst unter fortwährendem Abstumpfen des frei werdenden Alkalis, nur Alkohol, Essigsäure, Dipropylessigsäure und asymm. Dipropylaceton $C_9H_{18}O$.

14. ***2.2.6-Trimethyl-heptanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan-β-carbonsäure, α-Isocapronyl-isobuttersäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Isocapronitril und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink und zersetzt dann mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 479). — Kp_{20-22}: 121—124°.

15. ***2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptanon-(4), δ-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan-γ-carbonsäure, α-Isovaleryl-isovaleriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man läßt auf 2 Mol.-Gew. Isovaleriansäurechlorid etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Eisenchlorid einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol (HAMONET, *Bl.* [3] **2**, 343). Man läßt auf α-Brom-isovaleriansäure-äthylester in Äther und Benzol Magnesium einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (ZELTNER, *B.* **41**, 594; *J. pr.* [2] **78**, 118). — Öl. Kp: 232—234° (H.); $Kp_{768,5}$: 237,2—237,4° (korr.) (Z.). D^0: 0,9492 (H.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Isovaleron (Z.).

16. ***2.4-Dimethyl-4-methylsäure-heptanon-(5), γ-Oxo-δ.ζ-dimethyl-heptan-δ-carbonsäure, α.γ-Dimethyl-α-propionyl-n-valeriansäure, α-Isobutyl-α-propionyl-propionsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Methylester $C_{11}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 6 g α-Propionyl-propionsäure-methylester mit 0,9 g Natrium (gelöst in 9 ccm absolutem Alkohol) und 7,2 g Isobutyljodid auf 180° (PINGEL, *A.* **245**, 94). — Flüssig. Kp: 230—231°.

17. ***3-Methyl-4-methoäthyl-hexanon-(2)-säure-(6), δ-Oxo-γ-methyl-β-isopropyl-pentan-α-carbonsäure, β-Isopropyl-γ-acetyl-n-valeriansäure, „Thujamenthoketonsäure"*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: WALLACH, *A.* **323**, 368. — *B.* Bei der Oxydation von Thujamenthon mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (WALLACH, *B.* **30**, 427; *A.* **323**, 357). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit neben einer in Äther und Wasser leicht löslichen Säure die bei 137—138° schmelzende α-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 716). — $AgC_{10}H_{17}O_3$.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Schmilzt zwischen 170° und 175° (W., *B.* **30**, 427; *A.* **323**, 357). Löslich in Ammoniak.

18. ***2-Methyl-4-äthyl-4-methylsäure-hexanon-(5), β-Oxo-ε-methyl-γ-äthyl-hexan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α-isobutyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutylacetessigester, Natriumäthylat und Äthyljodid (GUYE, JEANPRÊTRE, *Bl.* [3] **13**, 183). Aus 16 g Äthylacetessigester, 23 g Isobutyljodid und 2 g Natrium, gelöst in 50 ccm Alkohol (DIECKMANN, *A.* **317**, 83 Anm.). — Flüssig. Kp_{12}: 113—115° (D.); Kp: 230—233° (G., J.). D^{15}: 0,954 (G., J.).

10. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. ***Undecanon-(10)-säure-(1)*** (?) $C_{11}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch 3-tägiges Stehen bei 0° eines unter Kühlung bereiteten Gemisches aus 1 Tl. Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$ (Bd. II, S. 493) mit 5 Tln. einer etwa 88%igen Schwefelsäure (WELANDER, *B.* **28**, 1449). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 49°. — $AgC_{11}H_{19}O_3$. Niederschlag.

Oxim $C_{11}H_{21}O_3N$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei 2-stündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Undecanon-(10)-säure-(1) in einer wäßr. Lösung von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3, mit 1,1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (WELANDER, *B.* **28**, 1449). — Nicht erstarrendes Öl. — $AgC_{11}H_{20}O_3N$. Niederschlag.

2. ***3-Methylsäure-decanon-(2), β-Oxo-decan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-pelargonsäure, α-n-Heptyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Natriumalkoholat (in einer 8%igen alkoholischen Lösung), Acetessigester und 1-Jod-heptan (JOURDAN, *A.* **200**, 105). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 271—273°. $D_{17,5}^{17,5}$: 0,9324. — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd und wenig

Wasser Essigsäure und Pelargonsäure, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Kohlendioxyd und Methyl-n-octyl-keton.

3. ***4-Methyl-3-methylsäure-nonanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-nonan-γ-carbonsäure, β-Methyl-α-acetyl-caprylsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetessigester und 2-Jod-heptan (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Flüssig. Kp: 250—260°.

4. ***2.4.6-Trimethyl-octanon-(3)-säure-(8)*** (?) $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei der Hydrolyse von 1.3-Dimethyl-1-methopropylon-(1¹)-cyclopentanon-(5) (LÉSER, *Bl.* [3] 27, 69). — Kp_9: 173—174°.

11. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. ***Dodecanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-undecan-α-carbonsäure, Decanoylessigsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus n-Nonyl-propiolsäure (1 Mol.-Gew.) durch siedende alkoholische Kalilauge (3 Mol.-Gew.) (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 754; *Bl.* [3] 29, 667, 671).

Äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Decanoylessigsäure und Alkohol durch konz. Schwefelsäure (M., D., *C. r.* 136, 754; *Bl.* [3] 29, 667, 671). — Kp_{13}: 164—165°. D^0: 0,9414. — Kupfersalz. Hellgrüne Nadeln. F: 108—109°.

2. ***3-Methylsäure-undecanon-(2), β-Oxo-undecan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-caprinsäure, α-n-Octyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester, Natriumalkoholat und 1-Jod-octan (GUTHZEIT, *A.* 204, 2). — Flüssig. Kp: 280—282°. $D_{17,5}^{18,5}$: 0,9354. — Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in CO_2, Methylnonylketon und Caprinsäure.

3. ***4-Methyl-3-methylsäure-decanon-(2), β-Oxo-δ-methyl-decan-γ-carbonsäure, β-Methyl-α-acetyl-pelargonsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Jod-octan und Natracetessigester (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 759). — Flüssig. Kp_{17}: 152°. D_4^0: 0,944.

4. ***7-Äthyl-3-methylsäure-nonanon-(8), ϑ-Oxo-η-äthyl-nonan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-ε-acetyl-caprylsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben γ.η-Diacetyl-nonan $C_{13}H_{24}O_2$ beim Kochen von α.α'-Diäthyl-α.α'-diacetyl-pimelinsäureester mit alkoholischer Kalilauge (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 36). — Dickflüssig. Kp_{90}: 253—255°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — $AgC_{12}H_{21}O_3$. Amorpher Niederschlag.

Oxim $C_{12}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Tafeln (aus Benzol und Ligroin). F: 102—103°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (K., P., *Soc.* 57, 37).

5. ***2.8-Dimethyl-4-methylsäure-nonanon-(5), ε-Oxo-β.ϑ-dimethyl-nonan-δ-carbonsäure, β-Oxo-ε-methyl-α-isobutyl-önanthsäure, α-Isocapronyl-isocapronsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Imidnitril, „Dicapronitril" $C_{12}H_{22}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von 20 g Isocapronitril in absolutem Äther mit 4 g Natrium; man zerlegt sie mit Wasser (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 249). — Gelber Sirup. Kp_{20}: 245°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in Diisoamylketon, NH_3 und CO_2.

6. ***2.6-Dimethyl-4-äthylon-4-methylsäure-heptan, α.α-Diisobutyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-α-Isobutyl-acetessigsäure-äthylester und Isobutyljodid (MIXTER, *B.* 7, 500). — Kp: 250—253°. D^{10}: 0,947.

12. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{26}O_3$.

1. ***6-Methylsäure-tridecanon-(7), η-Oxo-tridecan-ζ-carbonsäure, α-Önanthoyl-önanthsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

Äthylester $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Man läßt auf 2 Mol.-Gew. Önanthsäurechlorid etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Eisenchlorid einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol (HAMONET, *Bl.* [3] 2, 339). — Flüssig. Kp: 290—292°; Kp_{20}: 200—203°. D^0: 0,9167.

2. ***6-Methyl-5-methylsäure-dodecanon-(4), δ-Oxo-ζ-methyl-dodecan-ε-carbonsäure, β-Methyl-α-butyryl-pelargonsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-octan und α-Butyryl-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat; Ausbeute 45% (LOCQUIN, *C. r.* 135, 110). — Kp_{16}: 166°. D_4^0: 0,9347.

13. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{30}O_3$.

1. ***Hexadecanon-(8)-säure-(1), η-Oxo-pentadecan-α-carbonsäure, η-Keto-palmitinsäure*** $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Palmitolsäure (Bd. II, S. 494) in konz. Schwefelsäure (BODENSTEIN, *B.* 27, 3400). — F: 74°. — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge ein öliges Oxim; dieses wird durch konz. Schwefelsäure in einen bei 57,5—58° schmelzenden Körper umgewandelt, der beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180—200° Pelargonsäure, Korksäure, 1-Amino-octan und 7-Amino-heptansäure-(1) liefert.

2. ***8-Methyl-7-methylsäure-tetradecanon-(6), ζ-Oxo-ϑ-methyl-tetradecan-η-carbonsäure, β-Methyl-α-n-capronyl-pelargonsäure*** $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus α-n-Capronyl-acetessigester und 2-Jod-octan in Gegenwart von Natriumäthylat, neben anderen Produkten; Ausbeute 27,3% (LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 596). — Kp_{11}: 183—184°. D_4^0: 0,925.

14. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. ***Octadecanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-heptadecan-α-carbonsäure, γ-Oxo-stearinsäure, γ-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Lactons der γ-Oxy-stearinsäure mit Chromsäure in Eisessig (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. 35, 19; *C.* 1903 I, 825; *J. pr.* [2] 67, 418). — Blättchen. F: 97°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig. — $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$.

Oxim $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf γ-Oxo-stearinsäure in alkalischer Lösung (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. 35, 20; *C.* 1903 I, 825; *J. pr.* [2] 67, 418). — Krystallpulver. F: 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure nur das Tetradecylamid der Bernsteinsäure.

2. ***Octadecanon-(7)-säure-(1), ζ-Oxo-stearinsäure, ζ-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus Taririnsäure (Bd. II, S. 495) und konz. Schwefelsäure (ARNAUD, *C. r.* 134, 548; *Bl.* [3] 27, 489). — Blättchen (aus Alkohol). F: 75°; leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser (A., *C. r.* 134, 548; *Bl.* [3] 27, 490). — Liefert ein öliges, in der Kälte erstarrendes Oxim, das durch konz. Schwefelsäure bei 100° in ein bei 75—76° schmelzendes Gemisch zweier Säuren $C_{18}H_{35}O_3N$ umgewandelt wird; aus diesem erhält man durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° 1-Amino-undecan, Pimelinsäure, Laurinsäure und ε-Amino-capronsäure (A., *C. r.* 134, 842; *Bl.* [3] 27, 493). — $NH_4C_{18}H_{33}O_3 + C_{18}H_{34}O_3$. Blättchen. Leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (A., *C. r.* 134, 549; *Bl.* [3] 27, 490). — $NaC_{18}H_{33}O_3$. Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser (A., *Bl.* [3] 27, 490). — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Weißes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. Schmilzt oberhalb 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich rasch bräunt und zersetzt (A., *Bl.* [3] 27, 491).

Eine mit vorstehender Säure vielleicht identische Octadecanonsäure $C_{18}H_{34}O_3$ entsteht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die aus Petroselinsäure erhaltene Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (Bd. II, S. 497, No. 6) (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* 42, 1639). — F: 80°. — Gibt ein Oxim, das bei der BECKMANNschen Umlagerung und nachfolgender Spaltung der Umlagerungsprodukte 1-Amino-undecan, Pimelinsäure und Laurinsäure liefert.

3. ***Octadecanon-(9)-säure-(1), ϑ-Oxo-stearinsäure, ϑ-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Äthylester bei mehrstündigem Erwärmen von λ-Chlor-ϑ-keto-stearinsäure (S. 725) in Alkohol mit Zink und Salzsäure auf 85° (BEHREND, *B.* 29, 807). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83°.

λ-Chlor-ϑ-keto-stearinsäure $C_{18}H_{33}O_3Cl = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Lösung von λ-Oxy-ϑ-keto-stearinsäure (Syst. No. 318) in Eisessig (BEHREND, *B.* **28**, 2248). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. — Beim Kochen mit Zinkstaub, Eisessig und wenig Salzsäure entsteht Stearolsäure. Mit Natriumamalgam entsteht Octadecen-(7)-on-(10)-säure-(18) (S. 741).

λ-Brom-ϑ-keto-stearinsäure $C_{18}H_{33}O_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Lösung von λ-Oxy-ϑ-keto-stearinsäure in Eisessig (BEHREND, *B.* **29**, 806). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther und Benzol. — Wird schon durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol in Oxyketostearinsäure zurückverwandelt.

κ.λ-Dibrom-ϑ-keto-stearinsäure $C_{18}H_{32}O_3Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Octadecen-(7)-on-(10)-säure-(18) in Schwefelkohlenstoff und 1 Mol.-Gew. Brom (BEHREND, *B.* **28**, 2249). — Öl. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180° entsteht Stearinsäure.

4. ***Octadecanon-(10)-säure-(1), ι-Oxo-stearinsäure, ι-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stündigem Stehen einer Lösung von 1 Tl. Stearolsäure in 5 Tln. konz. Schwefelsäure (BARUCH, *B.* **27**, 174). Durch Oxydation von ι-Oxy-stearinsäure in essigsaurer Lösung mit CrO_3 (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 9; *C.* **1903 I**, 825; *J. pr.* [2] **67**, 415). Beim Erhitzen des Calciumsalzes oder des Zinksalzes der hochschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure (S. 406—407) (N. SAIZEW, A. SAIZEW, Ж. **35**, 1193; *C.* **1904 I**, 1331; *J. pr.* [2] **71**, 422). — Blättchen (aus Alkohol). F: 76° (B.), 74° bis 76° (N. SAI., A. SAI.). E: 72—73° (N. SAI., A. SAI.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol (B.). — $NaC_{18}H_{33}O_3$. Blättchen (N. SAI., A. SAI.). — $AgC_{18}H_{33}O_3$ (N. SAI., A. SAI.). — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$ (N. SAI., A. SAI.).

Oxim $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus der ι-Keto-stearinsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in Alkohol (BARUCH, *B.* **27**, 174; N. SAI., A. SAI., Ж. **35**, 1195; *J. pr.* [2] 71, 425). — Krystallinisch. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (unter Umlagerung) ein Gemisch der Säuren $C_8H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ und $C_8H_{17}\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$, das beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180—200° Sebacinsäure, Pelargonsäure, 1-Amino-octan und ϑ-Amino-pelargonsäure liefert (B.).

ι-Keto-stearinsäure-äthylester $C_{20}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 41° (B., *B.* **27**, 174).

5. ***Octadecanon-(11)-säure-(1), κ-Oxo-stearinsäure, κ-Keto-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von κ-Oxy-stearinsäure mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 14; *C.* **1903 I**, 825; *J pr.* [2] **67**, 416). Man bromiert Isoölsäure, spaltet aus der erhaltenen Dibromstearinsäure mit alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff ab und behandelt die so gewonnene ungesättigte Säure mit Schwefelsäure (SH., SCH.). — Krystalle (aus Alkohol und Essigsäure). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. — $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$.

6. ***8-Äthylon-8-methylsäure-pentadecan, ϑ-Acetyl-pentadecan-ϑ-carbonsäure, α.α-Di-n-heptyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{20}H_{38}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Heptyl-acetessigsäure-äthylester, Natriumäthylat und 1-Jod-heptan in siedender alkoholischer Lösung (JOURDAN, *A.* **200**, 112). — Bleibt bei —18° flüssig. Kp: 331—333°. $D_{17.5}^{17.5}$: 0,8907. — Zerfällt beim Kochen mit 20%iger Kalilauge in CO_2, Alkohol und asymm. Diheptyl-aceton (Bd. I, S. 718, No 4), beim Kochen mit 80—83%iger Kalilauge in Alkohol, Essigsäure und Diheptylessigsäure (Bd. II, S. 376, No. 3).

15. 9-Äthylon-9-methylsäure-heptadecan, ι-Acetyl-heptadecan-ι-carbonsäure, α.α-Di-n-octyl-acetessigsäure $C_{20}H_{38}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{22}H_{42}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Octyl-acetessigester, Natriumäthylat und 1-Jod-octan in siedender alkoholischer Lösung (GUTHZEIT, *A.* **204**, 9). — Flüssig. Kp: 340—342°; Kp_{90}: 263—265°. — Gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge asymm. Dioctyl-aceton (Bd. I, S. 719) und Dioctylessigsäure (Bd. II, S. 388, No. 2).

16. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{42}O_3$.

1. ***Dokosanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-heneikosan-α-carbonsäure, γ-Oxo-behensäure, γ-Keto-behensäure*** $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Lactons der γ-Oxy-behensäure mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **40**, 836; *C.* **1908** II, **1415**). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 103°.

2. ***Dokosanon-(14)-säure-(1), ν-Oxo-behensäure, ν-Keto-behensäure*** $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt Behenolsäure mit konz. Schwefelsäure und gießt nach 3 Stunden in Wasser (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 838; B., *B.* **27**, 176). Bei 3-stündigem Stehen von 5 g ν-Chlor-brassidinsäure mit 150 g konz. Schwefelsäure (FILETI, *J. pr.* [2] **48**, 336; *G.* **23** II, 399). Bei 6-stündigem Kochen von 1 Tl. ν-Chlor-erucasäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure (F., BALDRACCO, *G.* **24** II, 290). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83° (H., B.), 83—84° (F.). Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform (F.). — $NaC_{22}H_{41}O_3$ (bei 100°). Mikroskopische Nadeln (F.). — $AgC_{22}H_{41}O_3$ (bei 105°). Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol (H., B.).

Oxim $C_{22}H_{43}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. ν-Keto-behensäure mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd (H., B., *B.* **26**, 840; B., *B.* **26**, 1867; F., *J. pr.* [2] **48**, 339; *G.* **23** II, 401; B., *B.* **27**, 176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 44—45° (H., B.), 49—51° (F.). Äußerst leicht löslich in Chloroform, leicht in Methylalkohol, Äther und Eisessig, schwer in Alkohol (H., B.). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Hydroxylamin und ν-Keto-behensäure (H., B.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht (unter Umlagerung) ein Gemisch der Säuren $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$ und $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr 1-Amino-octan, 13-Amino-tridecansäure-(1), Pelargonsäure und eine krystallinische zweibasische Säure, wahrscheinlich Tetradecandisäure, liefert (H., B., *B.* **26**, 841; B., *B.* **26**, 1868; **27**, 177).

Bis-ν-keto-behensäure-derivat des Hydrazins, Azin der ν-Keto-behensäure $C_{44}H_{84}O_4N_2 = HO_2C\cdot[CH_2]_{12}\cdot C(C_8H_{17}):N\cdot N:C(C_8H_{17})\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. ν-Keto-behensäure mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat und 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in Alkohol (BARUCH, *B.* **26**, 1872). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°.

ν-Keto-behensäure-methylester $C_{23}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der ν-Keto-behensäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (FILETI, *J. pr.* [2] **48**, 340; *G.* **23** II, 402). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 57—58°.

ν-Keto-behensäure-äthylester $C_{24}H_{46}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus ν-Keto-behensäure und absolutem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (F., *J. pr.* [2] **48**, 338; *G.* **23** II, 400). Aus ν-keto-behensaurem Natrium, Äthyljodid und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (F.). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 54°.

ν-Keto-behensäure-äthylester-oxim $C_{24}H_{47}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Lösung des Oxims der ν-Keto-behensäure in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 841; vgl. B., *B.* **27**, 177). — F: 28—29°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton, mäßig in Äther.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. β-Oxo-äthylen-α-carbonsäure, Ketencarbonsäure $C_3H_2O_3 = OC:CH\cdot CO_2H$.

Ketencarbonsäure-äthylester-diäthylacetal, β.β-Diäthoxy-acrylsäure-äthylester $C_9H_{16}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 14-tägige Einw. von Alkohol auf salzsauren Carbäthoxy-acetiminoäthyläther $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (Bd. II, S. 583) (REITTER, WEINDEL, *B.* **40**, 3360). — Ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit. Wird beim Stehen schwach grünlich gelb. Kp_{12}: 127,8—128,2°. D^{15}: 1,0350. — Addiert in Chloroformlösung 1 Mol.-Gew. Brom; durch weitere Einw. von Brom entsteht Dibrommalonsäurediäthylester. Durch Einw. von Wasser entsteht Malonsäurediäthylester.

Chlorketencarbonsäure-äthylester-diäthylacetal, α-Chlor-β.β-diäthoxy-acrylsäure-äthylester $C_9H_{15}O_4Cl = (C_2H_5\cdot O)_2C:CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt Natriumalkoholatlösung auf Trichloracrylsäureäthylester einwirken und erhitzt schließlich auf dem Wasserbade (FRITSCH, *A.* **297**, 318). — Öl. Kp: 226—230°; Kp_{50}: 157—159°. D_4^{20}: 1,0843. n_D^{20}: 1,4319. — Liefert beim Schütteln mit konz. Salzsäure Chlormalonsäurediäthylester.

2. Butenalsäure, γ-Oxo-α-propylen-α-carbonsäure, Maleinaldehydsäure, β-Formyl-acrylsäure, Acrolein-β-carbonsäure $C_4H_4O_3$ = OHC·CH:CH·CO_2H bezw. $\begin{matrix} HC\text{———}CO \\ \ddot{\ } \\ HC-CH(OH) \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Durch Einw. alkalischer Bromlösung auf Brenzschleimsäure (FECHT, *B.* **38**, 1272; vgl. LIMPRICHT, *A.* **165**, 285). — Nadeln (aus Äther + Benzol), die in dicker Schicht schwach grünlich erscheinen. F: 55°. Kp_{10}: ca. 145° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwerer in Chloroform, Benzol; unlöslich in Ligroin. Die konz. wäßr. oder ätherische Lösung ist schwach grüngelb gefärbt. — Beim Erwärmen der mit Natriumdicarbonat neutralisierten Lösung mit Kaliumcyanid entsteht fast quantitativ Bernsteinsäure.

Butenoximsäure, Maleinaldehydsäure-oxim $C_4H_5O_3N$ = HO·N:CH·CH:CH·CO_2H. *B.* Aus Butenalsäure und salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte in saurer Lösung (FECHT, *B.* **38**, 1273). — Krystallkrusten (aus Äther). Verpufft zwischen 130° und 140°. — Die methylalkoholische Lösung liefert mit Chlorwasserstoff Fumarsäuredimethylester neben chlorhaltigen Produkten.

Chlorbutenoximsäure, Chlormaleinaldehydsäure-oxim $C_4H_4O_3NCl$ = HO·N:CH·CH:CCl·CO_2H oder HO·N:CH·CCl:CH·CO_2H. *B.* Eine Suspension von Brenzschleimsäure in konz. Salzsäure wird durch Behandlung mit MnO_2 chloriert und das Reaktionsprodukt mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt (HILL, ALLEN, *Am.* **19**, 665). — F: 150° (Zers.). — Gibt, mit Wasser auf 110° erhitzt, Chlormaleinsäure.

Chlormaleinaldehydsäure-methylester-oxim $C_5H_6O_3NCl$=HO·N:CH·CH:CCl·CO_2·CH_3 oder HO·N:CH·CCl:CH·CO_2·CH_3. *B.* Durch Kochen der Lösung der Chlorbutenoximsäure in Methylalkohol mit etwas konz. Schwefelsäure (HILL, ALLEN, *Am.* **19**, 667). — Nadeln. F: 130°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Dichlorbutenalsäure, Dichlormaleinaldehydsäure, Mucochlorsäure $C_4H_2O_3Cl_2$ = OHC·CCl:CCl·CO_2H. Zur Konstitution vgl. HILL, *Am.* **19**, 627. — *B.* Bei anhaltendem Behandeln einer wäßr. Lösung von Brenzschleimsäure mit Chlor (SCHMELZ, BEILSTEIN, *A. Spl.* **3**, 279). Aus β.γ-Dichlor-brenzschleimsäure beim Versetzen mit überschüssigem Bromwasser oder bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (HILL, JACKSON, *Am.* **12**, 43). Durch Erhitzen von Furfurol mit Mangandioxyd und Salzsäure (SIMONIS, *B.* **32**, 2085). — *Darst.* Man trägt ein innig verriebenes Gemisch von 100 g Brenzschleimsäure und 380 g Braunstein (von 83% MnO_2-Gehalt) in 4 Portionen unter Abkühlen in 1250 ccm rohe Salzsäure (D: 1,18) ein, läßt das Gemisch sich alsdann erhitzen und kocht gelinde 20 Minuten lang; die auskrystallisierte Mucochlorsäure wird aus Wasser umkrystallisiert; Ausbeute 75 g (DUNLAP, *Am.* **19**, 641; vgl.: HILL, *Am.* **9**, 160; BENNETT, HILL, *B.* **12**, 656; *Am.* **3**, 166). Darst. aus Furfurol durch Braunstein und Salzsäure: SIMONIS, *B.* **32**, 2085. — Monokline (SIMONIS) Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 125° (SCHM., BEILST.; BEN., H.), 127° (SIM., *B.* **32**, 2086). Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, heißem Benzol (BEN., H.). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit Dichlormaleinsäure (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2588). Wird von überschüssigen wäßr. Alkalien in der Kälte glatt in Ameisensäure und α.β-Dichlor-acrylsäure zerlegt (BEN., H.); verwendet man nur $1^1/_2$ Mol. Bariumhydroxyd, so entsteht Mucooxychlorsäure OHC·CCl:C(OH)·CO_2H (?) (Syst. No. 318) (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 160). Mucochlorsäure liefert beim Kochen mit Methylalkohol und etwas Schwefelsäure den Mucochlorsäurepseudomethylester (vgl. unten) (SIMONIS, *B.* **34**, 518). Reagiert mit Alkylmagnesiumsalzen unter Bildung von Lactonen $\begin{matrix} ClC-CO \\ \| \\ ClC-CH\cdot R \end{matrix}\!\!>\!O$ (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* **38**, 3984).

Dichlorbutenoximsäure, Mucochlorsäure-oxim $C_4H_3O_3NCl_2$ = HO·N:CH·CCl:CCl·CO_2H. *B.* Aus Mucochlorsäure, gelöst in Methylalkohol, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 304). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O. Schmilzt gegen 90° unter Übergang in Dichlormaleinimid. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Wasser entsteht rasch dichlormaleinsaures Ammonium.

Mucochlorsäure-pseudomethylester $C_5H_4O_3Cl_2$ = $\begin{matrix} ClC\text{———}CO \\ \ddot{\ } \\ ClC-CH(O\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!O$ s. Syst. No. 2507.

Mucochlorsäure-methylester-oxim $C_5H_5O_3NCl_2$ = HO·N:CH·CCl:CCl·CO_2·CH_3. *B.* Aus Mucochlorsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Methylalkohol bei Zimmertempe-

ratur (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 304). — Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 135°. Bei weiterem Erhitzen entsteht Dichlormaleinimid. Schwer löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform.

Mucochlorsäure-chlorid, Mucochlorylchlorid $C_4HO_2Cl_3$ = OHC·CCl:CCl·COCl oder $\overset{..}{ClC}$—CO$\searrow$/ClC—CHCl$\nearrow$O. *B.* Aus Mucochlorsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (DUNLAP, *Am.* 19, 641). — Kp_{15}: 100—101°. — Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung $\alpha.\beta$-Dichlor-$\gamma.\gamma$-diphenyl-crotonsäure.

Mucochlorsäure-bromid, Mucochlorylbromid $C_4HO_2Cl_2Br$ = OHC·CCl:CCl·COBr oder ClC——CO$\searrow$/$\overset{..}{ClC}$—CHBr$\nearrow$O. *B.* Aus Mucochlorsäure und Phosphortribromid (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 285). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 36°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht $\alpha.\beta$-Dichlor-crotonlacton. Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 100° β-Chlor-α-jod-crotonlacton.

Dichlorbutenalamid, Mucochlorsäure-amid $C_4H_3O_2NCl_2$ = OHC·CCl:CCl·CO·NH_2. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine absolut-ätherische Lösung von Mucochlorsäurepseudomethylester (Syst. No. 2507) (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 305). — Schiefe Prismen (aus Wasser). F: ca. 166°. Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge.

Brombutenoximsäure, Brommaleinaldehydsäure-oxim $C_4H_4O_3NBr$ = HO·N:CH·CH:CBr·CO_2H oder HO·N:CH·CBr:CH·CO_2H. *B.* Man behandelt Brenzschleimsäure mit Brom und versetzt das nach der Gleichung: $C_5H_4O_3 + 3Br_2 + 2H_2O = C_4H_3BrO_3 + CO_2 + 5HBr$ entstandene, nicht krystallinische Produkt mit salzsaurem Hydroxylamin (HILL, ALLEN, *Am.* 19, 651). — Schief abgestumpfte Prismen. Schmilzt bei 143° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. — Bei der Einw. von kalter konz. Salzsäure oder besser konz. Schwefelsäure entsteht das Anhydrid $BrHC_2\langle{CH:N \atop CO\cdot O}$ (Syst. No. 4273). Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 110° in das saure Ammoniumsalz der Brommaleinsäure verwandelt. Gibt bei Behandlung mit Chlorwasserstoff in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid Chlorbrombernsteinsäure, bei Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung Dibrombernsteinsäure. In methylalkoholischer Lösung entsteht mit HCl Chlorbromsuccinaldehydsäure-methylester-oxim, mit HBr Dibromsuccinaldehydsäure-methylester-oxim. Beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform auf 75—80° unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit erhält man Tribromsuccinaldehydsäureoxim. — $AgC_4H_3O_3NBr$. Mikroskopische Krystalle. — $Ba(C_4H_3O_3NBr)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_4H_3O_3NBr)_2$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Brommaleinaldehydsäure-methylester-oxim $C_5H_6O_3NBr$ = HO·N:CH·CH:CBr·$CO_2\cdot CH_3$ oder HO·N:CH·CBr:CH·$CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen der Lösung von Brommaleinaldehydsäure-oxim in Methylalkohol mit etwas konz. Schwefelsäure (HILL, ALLEN, *Am.* 19, 656). — Nadeln. F: 152—153°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, löslich in heißem Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin.

Chlorbrombutenalsäure, Chlorbrommaleinaldehydsäure, Mucochlorbromsäure $C_4H_2O_3ClBr$ = OHC·CCl:CBr·CO_2H oder OHC·CBr:CCl·CO_2H. *B.* Beim Erwärmen von β-Chlor-brenzschleimsäure mit Wasser und überschüssigem Brom (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 37). — Tafeln (aus Benzol). F: 121—122°. Leicht löslich in Wasser und Benzol in der Wärme, schwer in der Kälte.

Dibrombutenalsäure, Dibrommaleinaldehydsäure, Mucobromsäure $C_4H_2O_3Br_2$ = OHC·CBr:CBr·CO_2H. Zur Konstitution vgl.: HILL, *Am.* 19, 627; BISTRZYCKI, HERBST, *B.* 34, 1010; VORLÄNDER, *B.* 34, 1632. — *B* Bei der Einw. von 8 At.-Gew. Brom auf Brenzschleimsäure in wäßr. Lösung in der Wärme (SCHMELZ, BEILSTEIN, *A. Spl.* 3, 276; vgl. LIMPRICHT, *A.* 165, 293). Durch Kochen von Furfurol mit Brom und Wasser (SIMONIS, *B.* 32, 2085). Durch Einw. von Brom im Überschuß auf eine siedend wäßr. Suspension von Bromisobrenzschleimsäure $\overline{O\cdot CH:CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO}$ oder $\overline{O\cdot CH:CBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO}$ (Syst. No. 2476) (CHAVANNE, *A. ch.* [8] 3, 553). Beim Eintragen von $AgNO_3$-Lösung in die ammoniakalische Lösung von $\alpha.\beta.\gamma.\gamma$-Tetrabrom-crotonsäure (PINNER, *B.* 28, 1886). — *Darst.* Man läßt wenig mehr als die theoretische Menge Brom möglichst rasch, ohne abzukühlen, zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fließen, erhält die Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde lang im Sieden und verdampft über freiem Feuer (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1671;

Am. **3**, 41). Man übergießt 5 g Furfurol mit 50 ccm Wasser, läßt 50 g Brom ziemlich schnell zufließen und kocht die entstandene rote Lösung mindestens 15 Minuten, indem man durch stetiges, vorsichtiges Eintröpfeln von Brom dafür sorgt, daß dieses immer im Überschuß vorhanden ist; ist die noch immer klare Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingekocht, so erstarrt sie beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von Mucobromsäure (Si.).

Monokline (Simonis, *B.* **32**, 2085) Krystalle vom Habitus rhombischer Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 120—121° (Jackson, Hill, *B.* 11, 1671; *Am.* **3**, 41), 122° (Pinner, *B.* **28**, 1886), 125° (Si.). Destilliert bei raschem Erhitzen zum Teil unzersetzt (Hill, *Am.* **3**, 105). — Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, viel schwerer in kaltem Wasser, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte, reichlich in der Wärme (J., Hi., *Am.* **3**, 41).

Bei langsamem Destillieren der Mucobromsäure unter Zusatz von Sand werden HBr, CO_2 und Dibrommaleinsäure gebildet (Hi., *Am.* **3**, 105). Mucobromsäure liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (Salmony, Simonis, *B.* **38**, 2583; vgl. Hi., *Am.* **3**, 103), mit Silberoxyd (Hi., *Am.* **3**, 104; vgl. Schmelz, Beilstein, *A. Spl.* **3**, 283) oder mit Bromwasser (Hi., *Am.* **3**, 103) Dibrommaleinsäure. Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Wasser und 3 Mol.-Gew. Brom auf 120—130° entstehen Dibrommaleinsäure, α.β.x.x-Tetrabrom-buttersäure (?), Penta- und Hexabromäthan (Limpricht, *A.* **165**, 293). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Mucobromsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 140—150° entstehen Dibrommaleinsäureanhydrid, Mucobromsäurebromid und wenig Dibrombernsteinsäure (Hi., *Am.* **3**, 47). Erhitzt man Mucobromsäure mit Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man α.β-Dibrom-crotonlacton $\overline{O\cdot CH_2\cdot CBr:CBr\cdot CO}$ und β-Brom-α-jod-crotonlacton $\overline{O\cdot CH_2\cdot CBr:CI\cdot CO}$ (Hi., Cornelison, *Am.* **16**, 201, 209). Durch Zusatz einer konz. wäßr. Lösung von Kaliumnitrit zu einer alkoholischen Mucobromsäurelösung bei 30—35° erhält man das Dikaliumsalz des α.β.β-Trinitro-propionaldehyds (Hi., Sa., *B.* **15**, 1906; Torrey, Black, *Am.* **24**, 457). Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Mucobromsäure in verdünntem Alkohol bei ca. 50° entsteht das Natriumsalz des Nitromalondialdehyds (Hi., Sanger, *B* **15**, 1908; Hi., To., *Am* **22**, 89). Trägt man in Mucobromsäure, die mit 30 Tln. Wasser angerührt ist, unter Kühlung allmählich Bariumhydroxyd ein, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, so erfolgt Zersetzung in HBr und Mucooxybromsäure $OHC\cdot CBr:C(OH)\cdot CO_2H$ (?) (Syst. No. 318) (Hill, Palmer, *Am.* **9**, 147). Wird aber Mucobromsäure in der Kälte in mit Wasser angerührtes überschüssiges Bariumhydroxyd eingetragen, so entstehen α.β-Dibrom-acrylsäure, Brompropiolsäure und Ameisensäure (J., Hi., *B.* **11**, 1673; *Am.* **3**, 111). Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt Mucobromsäure in CO_2, Bromacetylen, Malonsäure und Ameisensäure (J., Hi., *B.* **11**, 289; *Am* **3**, 106; vgl. Sch., Beilst., *A. Spl.* **3**, 280). Mucobromsäure liefert mit Hydroxylamin in verdünntem Methylalkohol das Oximanhydrid $\begin{array}{l}BrC\cdot CO\cdot O\\ \ddot{}\\ BrC\cdot CH:N\end{array}$ (Syst. No. 4273), in wäßrig-alkalischer Lösung das Oxim (S. 730) (Hi., Co., *Am.* **16**, 298). Mit Hydrazin entsteht Dibrompyridazon $\begin{array}{l}BrC\cdot CO\cdot NH\\ \ddot{}\\ BrC\cdot CH:N\end{array}$ (Syst. No. 3565) (Bistrzycki, Si., *B.* **32**, 535). Mucobromsäure liefert beim Kochen mit Alkoholen unter Zusatz einiger Tropfen von konz. Schwefelsäure die Pseudoester $\begin{array}{l}BrC\cdot CO\\ \ddot{}\\ BrC\cdot CH(O\cdot R)\end{array}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2507) (J., Hi., *Am.* **3**, 43; Si., *B.* **34**, 509, 517). Mucobromsäure reagiert mit Alkylmagnesiumsalzen unter Bildung von Lactonen vom Typus $\begin{array}{l}BrC\cdot CO\\ \|\\ BrC\cdot CH\cdot R\end{array}\!\!>\!O$ (Simonis, Marben, Mermod, *B.* **38**, 3983). Liefert mit Phenol in alkalischer Lösung Mucophenoxybromsäure $OHC\cdot CBr:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 516) (Hi., Stevens, *Am.* **6**, 188). Gibt mit Acetophenon und verdünnter Natronlauge das Natriumsalz der Säure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$ (Dieckmann, Platz, *B.* **37**, 4641). Anilin reagiert mit Mucobromsäure zunächst unter Bildung des Anils der Mucobromsäure $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$, dann unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CBr:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$; die Pseudoester der Mucobromsäure reagieren mit Anilin unter Bildung der Verbindungen $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{———}CO\\ \quad\quad\quad\quad\ddot{}\\ \quad\quad\quad BrC\cdot CH(O\cdot R)\end{array}\!\!>\!O$ (Si., *B.* **34**, 509; vgl. auch Liebermann, *B.* **30**, 694). Die Einw. von Phenylhydrazin auf Mucobromsäure führt je nach den Bedingungen zu Dibromphenylpyridazon $\begin{array}{l}BrC\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ \ddot{}\\ BrC\cdot CH:N\end{array}$ oder zu Mucobromsäure-phenylhydrazon (Bi., Si., *B.* **32**, 534; Bi., Herbst, *B.* **34**, 1012).

$AgC_4HO_3Br_2$. Feine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (JACKSON, HILL, *B.* **11**, 1672; *Am.* **3**, 43). — $Ba(C_4HO_3Br_2)_2$ (im Vakuum getrocknet) Täfelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (J., HI.).

Dibrombutenoximsäure, Mucobromsäure-oxim $C_4H_3O_3NBr_2 = HO\cdot N:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mucobromsäure und Hydroxylamin in alkalischer Lösung; man säuert dann an (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 298). — Körner. Schmilzt gegen 90° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. — Bei raschem Abkühlen der wäßr. Lösung entsteht das Anhydrid $\begin{matrix}BrC\cdot CO\cdot O\\ \ddot{} \qquad\quad \dot{}\\ BrC\cdot CH:N\end{matrix}$.

Mucobromsäure-semicarbazon $C_5H_5O_3N_3Br_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mucobromsäure, 0,5 Mol.-Gew. Natriumcarbonat und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid in kalter wäßr. Lösung (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1014). Aus essigsaurem Semicarbazid und Mucobromsäure in sehr verdünntem Alkohol (B., H.). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 215°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig, sonst fast unlöslich.

Mucobromsäure-methylester $C_5H_4O_3Br_2 = OHC\cdot CBr:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Pseudoester (vgl. unten) bei der Einw. von Methylalkohol auf das mittels Thionylchlorids dargestellte Chlorid der Mucobromsäure (H. MEYER, *M.* **25**, 493). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 230—234°. Leicht löslich in Wasser, kann daraus durch Äther oder Chloroform extrahiert werden. Riecht schwach und angenehm; der Dampf reizt die Schleimhäute heftig.

Mucobromsäure-pseudomethylester $C_5H_4O_3Br_2 = \begin{matrix}BrC\text{———}CO\\ \ddot{} \qquad\qquad\quad \\ BrC\cdot CH(O\cdot CH_3)\end{matrix}\!\!>\!O$ und analoge Pseudoester s. Syst. No. 2507.

Mucobromsäure-methylester-oxim $C_5H_5O_3NBr_2 = HO\cdot N:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen des Oximanhydrids der Mucobromsäure $\begin{matrix}BrC\cdot CO\cdot O\\ \ddot{} \qquad\quad \dot{}\\ BrC\cdot CH:N\end{matrix}$ (Syst. No. 4273) mit Methylalkohol (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 300). Durch Kochen von Mucobromsäurepseudomethylester mit salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (H., C.). — *Darst.* Man kocht 20 Minuten ein Gemisch aus 1 Tl. Mucobromsäure, 2 Tln. Methylalkohol und etwas über 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (gelöst in sehr wenig Wasser) (H., C.). — Feine Nadeln. F: 146—147°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Dibrommaleinimid.

Mucobromsäure-essigsäure-anhydrid $C_6H_4O_4Br_2 = OHC\cdot CBr:CBr\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Mucobromsäure durch Acetylchlorid unter Druck bei 120° oder durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlichem Druck (JACKSON, HILL, *Am.* **3**, 46). — Lange Nadeln. F: 53—54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Mucobromsäure-bromid, Mucobromylbromid $C_4HO_2Br_3 = OHC\cdot CBr:CBr\cdot COBr$ oder $\begin{matrix}BrC\text{——}CO\\ \ddot{} \qquad\quad\\ BrC\text{—}CHBr\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 140—150°, neben anderen Produkten (HILL, *B.* **13**, 734; *Am.* **3**, 47). Findet sich unter den Produkten der Einw. von Bromwasser auf $\beta.\gamma$-Dibrom-brenzschleimsäure (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 205). Aus $\alpha.\beta$-Dibrom-crotonlacton (Syst. No. 2460) durch Brom bei 100° (HI., C., *Am.* **16**, 207). — *Darst.* Man erwärmt 3 Mol.-Gew. Mucobromsäure mit 1 Mol.-Gew. PBr_3 auf 100—115° und zersetzt das Produkt mit Wasser (H., C., *Am.* **16**, 202). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56—57° (H., C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (H., *Am.* **3**, 45). — Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht $\alpha.\beta$-Dibrom-crotonlacton (H., C.). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure wird β-Brom-α-jod-crotonlacton erhalten (H., C.). Brom bewirkt bei 130° Umwandlung in Dibrommaleinsäuredibromid (s. im Berichtigungsverzeichnis des vorliegenden Bandes den Nachtrag zu Bd. II, S. 757) (H., C.). Mucobromsäurebromid geht beim Kochen mit Wasser langsam in Mucobromsäure über (H., *Am.* **3**, 46). Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht allmählich Mucobromsäurepseudoäthylester (H., *Am.* **3**, 46). Bei vorsichtigem Zusatz von Barythydrat zu einer verdünnten alkoholischen Lösung des Mucobromsäurebromids entsteht ein braunroter Niederschlag, während die Lösung sich zunächst indigoblau, dann grün und schließlich rotgelb färbt (H., *Am.* **3**, 46).

Dibrombutenalamid, Mucobromsäure-amid $C_4H_3O_2NBr_2 = OHC\cdot CBr:CBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Mucobromsäurepseudoäthylester oder Mucobromsäurebromid in Äther durch Ammoniakgas (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 302). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 170° unter Zersetzung; leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, weniger

löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (HI., C.). — Beim Erhitzen mit trocknem Brom auf 100° oder bei langem Stehen mit rauchender Salpetersäure entsteht Dibrommaleinimid (HI., C.). Mucobromsäureamid wird durch langes Erhitzen mit konz. Salzsäure oder kürzeres Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zu Mucobromsäure verseift (HI., C.). Durch schwaches Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung C_4HONBr_2 (s. u.) (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1020).

Verbindung C_4HONBr_2 = $\begin{matrix} BrC—CO \\ \| \\ BrC—CH \end{matrix}$>N (?). *B.* Durch schwaches Erwärmen von Mucobromsäureamid mit konz. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1020). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, sonst sehr wenig löslich. Unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung.

3. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_3$.

1. ***Penten-(2)-on-(4)-säure-(1), γ-Oxo-α-butylen-α-carbonsäure, β-Acetylacrylsäure*** $C_5H_6O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 10 g Chloralaceton (Bd I, S. 831) mit 50 ccm Sodalösung von 4% (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 555). Beim Erwärmen von β-Brom-lävulinsäure mit Sodalösung auf 65—70°, neben β-Oxy-lävulinsäure (WOLFF, *A.* **264**, 234). Bei 1/2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. β-Brom-lävulinsäure mit 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat und 1 1/2 Tln. Eisessig auf 100° (WO., *A.* **264**, 246). Aus Dijod-acetyl-acrylsäure (S 734) und Jodwasserstoff in der Kälte (ANGELI, CHIUSSI, *B.* **25**, 2206). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 3-Nitro-4-oxy-toluol (SCHULTZ, LOEW, *B.* **42**, 577). Aus Methylbrenzschleimsäure mit Bromwasser (HILL, HENDRIXSON, *B.* **23**, 452; HI., JENNINGS, *Am.* **15**, 172). — Blättchen oder Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). Schmilzt bei 125°, erstarrt bei 121° (WO.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen gegen 100° (WO.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, siedendem Chloroform und siedendem Wasser (WO.). Löslich in 15 Tln. kalten Wassers, fast unlöslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (HI., HE.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung Lävulinsäure, Valerolacton und etwas n-Valeriansäure (WO., *A.* **264**, 255). Gibt mit Brom in Chloroform α.β-Dibrom-lävulinsäure (WO.). Liefert beim Erhitzen mit einer bei 0° gesättigten, farblosen Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° α-Brom-lävulinsäure und β.δ-Dibrom-lävulinsäure (S. 677) (WO.). Beim Eintragen von Acetylacrylsäure in lauwarmes Barytwasser entstehen Aceton, Oxalsäure und eine zweibasische Säure $C_9H_8O_5$ (s. u.) (WO.). — $AgC_5H_5O_3$. Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (WO.). — $Ca(C_5H_5O_3)_2$. Wasserhaltige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (WO.). — $Zn(C_5H_5O_3)_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (WO.).

Säure $C_9H_8O_5$. *B.* Beim Eintragen von β-Acetyl-acrylsäure in lauwarmes Barytwasser (WOLFF, *A.* **264**, 252). — Krystalle (aus Wasser). F: 207°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser, schwer in Chloroform und Benzol. — $Ag_2C_9H_6O_5$. Flockig. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Hochschmelzendes Oxim der β-Acetyl-acrylsäure $C_5H_7O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus acetylacrylsaurem Natrium und Hydroxylamin (aus Hydrochlorid und Soda) in Wasser (WOLFF, *A.* **264**, 249). Beim Kochen des niedrigschmelzenden Oxims der Acetyl-acrylsäure (s. u.) mit Wasser (ANGELI, CHIUSSI, *B.* **25**, 2207). — Blumenkohlartige Aggregate (aus Wasser). Schmilzt bei 206° unter Zersetzung (W.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol (W.). — $Ba(C_5H_6O_3N)_2$. Täfelchen (W.).

Acetylderivat $C_7H_9O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem hochschmelzenden Oxim und Essigsäureanhydrid (A., CH., *B.* **25**, 2207). — F: 155°.

Niedrigschmelzendes Oxim der β-Acetyl-acrylsäure $C_5H_7O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen des Oxims der Jodacetylacrylsäure (S. 734) in eine siedende, wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (A., C., *B.* **25**, 2206). — Schmilzt bei 189° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol. Geht beim Kochen mit Wasser in das hochschmelzende Oxim (s. o.) über.

Acetylderivat $C_7H_9O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem niedrigschmelzenden Oxim und Essigsäureanhydrid (A., CH., *B.* **25**, 2207). — F: 143°.

β-Acetyl-acrylsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus acetylacrylsaurem Silber und Äthyljodid bei 50° (WOLFF, *A.* **264**, 248). Aus β-Brom-lävulinsäureester beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat (W.) — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 206—207°. D^0: 1,057.

1.1-Dichlor-1-hydroxylamino-penten-(2)-on-(4), Ortho-β-acetyl-acrylsäure-dichlorid-hydroxylamid $C_5H_7O_2NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CCl_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 5,2 g

Trichloräthylidenaceton in 52 g Alkohol, 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,4 g Soda (Ausbeute gering) (SALKIND, Ж. **30**, 906; *C.* **1899** I, 596). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 124—126° (unter Zersetzung, welche bei langsamem Erwärmen schon bei 117° beginnt). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Chloroform, heißem Ligroin und heißem Benzol. ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

1.1-Dichlor-1-hydroxylamino-penten-(2)-oxim-(4), Oxim des Ortho-β-acetyl-acrylsäure-dichlorid-hydroxylamids $C_5H_8O_2N_2Cl_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot CCl_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus Trichloräthylidenaceton und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin oder aus dem 1.1-Dichlor-1-hydroxylamino-penten-(2)-on-(4) (S. 731) und 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin (Ausbeute 40—45%) (SALKIND, Ж. **30**, 906; *C.* **1899** I, 597). — F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in heißem Benzol, heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Chloroform, unlöslich in Ligroin.

3.5.5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), β-Chlor-β-[dichloracetyl]-acrylsäure $C_5H_3O_3Cl_3 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Amids (s. u.) mit konz. Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 100° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1673). Beim Erhitzen des 1.4.4-Trichlor-3-imino-cyclopenten-(1)-ons-(5) (Syst. No. 668) mit konz. Salzsäure auf 100° (Z., F., *B.* **26**, 1679). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 106—107°. Ziemlich löslich in Wasser, Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin. Gibt in Sodalösung mit Chlor die Säure $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$ (S. 733).

Amid $C_5H_4O_2NCl_3 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Auflösen des entsprechenden Imidchlorids (s. u.) in kalter Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1672). Man sättigt ein Gemisch aus 1.4-Dichlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) (Syst. No. 668) und Eisessig mit Chlor und läßt einige Stunden lang stehen (Z., F.). — Prismen oder Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 167—168°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol.

Imidchlorid $C_5H_3ONCl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CCl:NH$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.4-Dichlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5), das in Chloroform suspendiert ist (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1672). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Beim Lösen in Natronlauge entsteht das entsprechende Amid (s. o.), beim Abdampfen mit alkoholischem Ammoniak das Amidin $C_5H_5ON_2Cl_3$ (s. u.).

Amidin $C_5H_5ON_2Cl_3 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man dampft eine Lösung des entsprechenden Imidchlorids (s. o.) in alkoholischem Ammoniak zur Trockne ein (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1673). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 143—144°. Ziemlich löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

5.5.5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), β-[Trichloracetyl]-acrylsäure (Trichlorphenomalsäure) $C_5H_3O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KEKULÉ, STRECKER, *A.* **223**, 170. — *B.* Bei der Einw. von chlorsaurem Kalium und Schwefelsäure auf Benzol (CARIUS, *A.* **142**, 129; K., ST., *A.* **223**, 175). Bei der Einw. von chlorsaurem Kalium und Schwefelsäure auf p-Benzochinon (K., ST., *A.* **223**, 191). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 131—132° (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (C.), in Chloroform und Benzol (K., ST.). Sublimiert zum Teil unzersetzt (K., ST.). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (K., ST.). — Zerlegt die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien; die entstandenen Salze zersetzen sich bald unter Bildung von Chloriden (K., ST.). Gibt mit Brom in Chloroform δ.δ.δ-Trichlor-α.β-dibrom-lävulinsäure (K., ST.). Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser auf etwa 80° in Chloroform und Maleinsäure (K., ST.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° die Verbindung

HC═══CH
OC·O·C(CCl₃)·O·CO·CH₃ (Syst. No. 2507) (ANSCHÜTZ, *A.* **254**, 153).

2.3.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), α.β-Dichlor-β-[dichloracetyl]-acrylsäure $C_5H_2O_3Cl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) und konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1680). Bei 8—10-stündigem Erhitzen von 1.2.4.4-Tetrachlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (Z., F., *B.* **26**, 1679). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 71°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. — Gibt mit verdünnter Chlorkalklösung die Säure $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$.

Amid $C_5H_3O_2NCl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) in Benzol (ZINCKE, *B.* **24**, 920; Z., FUCHS, *B.* **26**, 1667, 1671). Aus dem Amid der Dichloracetyltetrachlorpropionsäure $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ in heißer Essigsäurelösung durch Reduktion mittels Zinnchlorür (Z., ROHDE, *A.* **299**, 381). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 190° (Z.). Leicht

löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol und Benzin (Z.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 1.2.4.4-Tetrachlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) (Z., Ro.).

3.5.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), β-Chlor-β-[trichloracetyl]-acrylsäure $C_5H_2O_3Cl_4 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt fein zerriebenes 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) bei 0° mit 30 Tln. Chlorkalklösung (mit 1,12—1,15% HClO) (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 506). Bei der Einw. von verdünnter Chlorkalklösung auf $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ (Z., F., *B.* **26**, 506). Bei der Einw. von verdünnter Chlorkalklösung auf $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ (Z., F., *B.* **26**, 506). Beim Behandeln einer Lösung von 1.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) in verdünnter Essigsäure mit Chlorkalklösung (Z., F., *B.* **26**, 518). Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) durch konz. Salzsäure bei 100° (Z., F., *B.* **26**, 1675). Beim Sättigen einer Lösung von β-[Dichloracetyl]-β-chlor-acrylsäure in Soda mit Chlor (Z., F., *B.* **26**, 1679). — Tafeln (aus Benzol). F: 126° (Z., F., *B.* **26**, 506). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Ligroin (Z., F., *B.* **26**, 506). Beim Stehen mit Soda erfolgt Spaltung in Chloroform und Chlormaleinsäure (Z., F., *B.* **26**, 507).

Methylester $C_6H_4O_3Cl_4 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der methylalkoholischen Lösung der Tetrachlorpentenonsäure mit Schwefelsäure (Z., F., *B.* **26**, 506). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 71°.

Amid $C_5H_3O_2NCl_4 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst das Imidchlorid (s. u.) in kalter Natronlauge (Z., F., *B.* **26**, 1674). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 107—108°. Ziemlich löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in heißem Wasser.

Imidchlorid $C_5H_2ONCl_5 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CCl:NH$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf das 1.4.4-Trichlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) in Eisessig (Z., F., *B.* **26**, 1674). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin. — Gibt mit Natronlauge das entsprechende Amid (s. o.).

2.3.5.5.5-Pentachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), α.β-Dichlor-β-[trichloracetyl]-acrylsäure, Perchlor-β-acetyl-acrylsäure $C_5HO_3Cl_5 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (S. 732) durch verdünnte Chlorkalklösung (Z., F., *B.* **26**, 1680). Beim Erhitzen von 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) mit Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (ZINCKE, *B.* **25**, 2228). Beim Erhitzen des entsprechenden Chlorids (s. u.) mit verdünnter Salzsäure auf 130—140° (Z., *B.* **25**, 2229). Beim Erhitzen des entsprechenden Amids mit konz. Salzsäure auf 150° (Z., F., *B.* **26**, 1677). Man übergießt die Säure $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ (S. 735) mit Wasser, fügt in drei Portionen 1½ Mol.-Gew. Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus; das in den Äther übergegangene Produkt behandelt man mit verdünnter Chlorkalklösung (Z., F., *B.* **26**, 511). — Scheidet sich aus Wasser mit 1½ Mol. Wasser in glänzenden Schuppen oder kleinen tafelförmigen Krystallen aus (Z., *B.* **25**, 2228) und schmilzt wasserhaltig bei 51—52° (Z., F., *B.* **26**, 1677). Die wasserhaltige Modifikation verliert im Vakuum über Schwefelsäure das Krystallwasser (Z.). Die wasserfreie Modifikation krystallisiert aus Benzin in Nadeln oder Blättchen (Z., *B.* **25**, 2229) und schmilzt bei 85—86° (Z., F., *B.* **26**, 1677). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (Z.). — Gibt mit Natronlauge Chloroform und Dichlormaleinsäure (Z., *B.* **25**, 2230).

Chlorid $C_5O_2Cl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot COCl$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Chlor über 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5), das auf 200° erhitzt wird (Z., *B.* **25**, 2227). — Campherartig riechendes Öl. Kp_{17-20}: 149—150°. D^{17}: 1,781. $n_D^{22,9}$: 1,54953. — Wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure bei 130—140° in die Säure übergeführt. Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak das entsprechende Amid. Wird durch wäßr. Alkalien in Chlorwasserstoff, Chloroform und Dichlormaleinsäure gespalten. Liefert mit Phosphorpentachlorid bei 200° die Verbindung C_5OCl_8 [s. bei 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5), Syst. No. 668]. Liefert in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Anilin bei Zimmertemperatur das Anilid $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652), mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade die Verbindungen $C_{23}H_{17}O_3N_3$ und $C_{29}H_{22}O_2N_4$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598).

Amid $C_5H_2O_2NCl_5 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (s. o.) und konz. Ammoniak in der Kälte (Z., *B.* **25**, 2230). Beim Auflösen des entsprechenden Imidchlorids (s. u.) in kalter Natronlauge (Z., F., *B.* **26**, 1677). — Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Tafeln, die bei 85—86° schmelzen und an der Luft verwittern (Z.). Scheidet sich aus Benzol in benzolhaltigen Prismen aus, die unter Abgabe von Benzol verwittern (Z.) und dann bei 145—146° schmelzen (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser (Z.). — Gibt in siedender alkoholischer Lösung mit Anilin die Verbindung $C_{23}H_{18}O_2N_4$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (Z.).

Imidchlorid $C_5HONCl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CCl:NH$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1.2.4.4-Tetrachlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) in Eisessig (Z., F., *B.* **26**, 1676). —

Prismen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 111°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Natronlauge das entsprechende Amid (S. 733).

2- oder 3-Brom-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), α- oder β-Brom-β-acetyl-acrylsäure $C_5H_5O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der aus Methylbrenzschleimsäure und Brom in Eisessig bei 17° entstehenden Brommethylbrenzschleimsäure mit Bromwasser (HILL, JENNINGS, *Am.* **15**, 179). — F: 61°.

2.3-Dibrom-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), α.β-Dibrom-β-acetyl-acrylsäure $C_5H_4O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Tribrom-α-methyl-thiophen $\begin{matrix} CBr{-\!\!-}CBr \\ CBr\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2364) in 10 Tle. auf —18° gekühlte Salpetersäure (D: 1,52) (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* **24**, 77; *G.* **21** II, 124). — Rhombisch bipyramidale (NEGRI, *G.* **21** II, 127; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 402) Krystalle (aus Benzol). F: 78—79° (A., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, unlöslich in Ligroin (A., C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,1\times 10^{-5}$ (A., *G.* **22** II, 26). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung entsteht ein Produkt (Gemisch von Lävulinsäure und Bromlävulinsäure), das mit Brom in Chloroform β.δ-Dibromlävulinsäure (S. 677) liefert (A., C., *G.* **21** II, 126).

5.5.5-Tribrom-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), β-[Tribromacetyl]-acrylsäure $C_5H_3O_3Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2—3-stündigem Kochen von 4.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) mit 72 g Salpetersäure (1 Tl. konz. Säure, 2 Tle. Wasser) (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 199). — Nädelchen (aus Chloroform). Schmilzt bei 156° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Chloroform. — Soda bewirkt Spaltung in Bromoform und Maleinsäure.

2.5.5.5- oder 3.5.5.5-Tetrabrom-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), *α-* **oder** *β-***Brom-β-[tribromacetyl]-acrylsäure** $C_5H_2O_3Br_4 = CBr_3\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ oder $CBr_3\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) und unterbromiger Säure oder beim Kochen von 1.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) mit verdünnter Salpetersäure (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 200). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in Äther, weniger in kaltem Chloroform, Benzol und Wasser. — Soda spaltet $CHBr_3$ ab.

Oxim der x-Jod-β-acetyl-acrylsäure $C_5H_6O_3NI = HO\cdot N:C_4H_4I\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylacrylsäure (s. u.) mit salzsaurem Hydroxylamin (ANGELI, CHIUSSI, *B.* **25**, 2206). — Schmilzt bei 155° unter Zersetzung. — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin das niedrig schmelzende Oxim der β-Acetyl-acrylsäure (S. 731).

x.x-Dijod-β-acetyl-acrylsäure $C_5H_4O_3I_2 = C_4H_3OI_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 9 g Lävulinsäure in eine siedende Lösung von 7 g Jodsäure in 30 ccm Wasser (ANGELI, CHIUSSI, *B.* **25**, 2205). — Gelbe Schuppen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 150—160°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. — Wird von HI in Acetylacrylsäure umgewandelt. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in siedender alkoholischer Lösung das Oxim der Jodacetylacrylsäure (s. o.), in siedender wäßr. Lösung das niedrig schmelzende Oxim der Acetylacrylsäure.

2. ***Methylsäure-butenon, γ-Oxo-α-butylen-β-carbonsäure, α-Acetyl-acrylsäure, α-Methylen-acetessigsäure*** $C_5H_6O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester, wäßr. Formaldehydlösung und konz. Natriumacetatlösung in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkohol (WÜLFING, D. R. P. 80216; *Frdl.* **4**, 1315). — Zähes Öl. — Addiert Brom.

3. ***α-Oxo-α-butylen-β-carbonsäure, Äthyl-keten-carbonsäure*** $C_5H_6O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:CO)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:CO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-äthylmalonsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 646) in Äther mit Zinkspänen (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **42**, 4915). Beim Erhitzen des Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäure-diäthylesters $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_2H_5)\cdot CO \\ OC{-\!\!-\!\!-}C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ auf 180—200° unter 15 mm Druck (ST., B.). — Leicht bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Erstarrt bei —58° krystallinisch. Schmilzt bei —57,86°. Kp_{15}: 48°. — Polymerisiert sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht, etwas langsamer in Lösung, zu Diketodiäthylcyclobutandicarbonsäurediäthylester. Gibt mit Wasser Äthylmalonsäure-monoäthylester, mit absolutem Alkohol Äthylmalonsäure-diäthylester, mit Anilin Äthylmalonsäure-äthylester-anilid.

4. Derivat einer ***Oxo-carbonsäure*** $C_5H_6O_3$ ***von ungewisser Konstitution.***

3-Brom-penten-(2)-on-(4)-säure-(5) oder **3-Brom-2-methyl-buten-(2)-al-(4)-säure-(1)** $C_5H_5O_3Br = CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot CO_2H$ oder $OHC \cdot CBr:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der β-Brom-α-oxo-β-butylen-α.γ-dicarbonsäure mit Salzsäure (D: 1,14) oder mit 50%iger Schwefelsäure (DE JONG, *R.* **23**, 149). — Krystalle (aus Wasser). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther.

4. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_3$.

1. ***Hexen-(3)-on-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-amylen-α-carbonsäure*** $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2.2.4.6.6-Pentachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_6H_3O_3Cl_5 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *B.* **26**, 498. — *B.* Beim Stehen von 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $C_6HCl_5O_2$ (Syst. No. 668) mit Wasser oder besser einer 10%igen Natriumacetatlösung (ZINCKE, *B.* **23**, 3779). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 122—123° (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (Z.). — Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin (Z.). Wird durch verdünnte Chlorkalklösung zu 3.5.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (S. 733) oxydiert (Z., FUCHS, *B.* **26**, 506). Gibt beim Kochen mit Wasser 1.5.5-Trichlor-penten-(1)-dion-(3.4) (Bd. I, S. 803) (Z., *B.* **23**, 3781; Z., F., *B.* **26**, 499). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 90—95° 1.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (Z., F., *B.* **26**, 517). Liefert in Natriumacetatlösung mit verdünntem Ammoniak 1.4-Dichlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) (Z., F., *B.* **26**, 1671).

Amid $C_6H_4O_2NCl_5 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine kalte Lösung von 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) in Benzol (Z., *B.* **23**, 3780). — Nadeln (aus Benzol). F: 166°. — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 1.5.5-Trichlorpenten-(1)-dion-(3.4).

2.2.3.4.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_6H_2O_3Cl_6 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl:CCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eingießen einer Lösung von 1.2.4.4 6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) in Eisessig in eine wäßr. Natriumacetatlösung (Z., F., *B.* **25**, 2690). — Säulen (aus Ligroin). F: 112° (Z., F., *B.* **25**, 2690). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Z., F., *B.* **25**, 2690). — Gibt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser oder bei der Destillation mit verdünnter Essigsäure Kohlensäure und 1.1.2.3.5.5-Hexachlor-penten-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 732) (Z., F., *B.* **25**, 2692). Über die Einw. von Chlorkalk vgl. Z., F., *B.* **26**, 501, 509. Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130—135° 1.2.4-Trichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Z., F., *B.* **26**, 519). Beim Stehen der Lösung in Soda entsteht Hexachlorindenon C_9OCl_6 (Syst. No. 647) (Z., F., *B.* **26**, 521). Liefert in Eisessig mit Anilin die Verbindung $CHCl_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ (Syst. No. 1604) (Z., F., *B.* **25**, 2694).

Methylester $C_7H_4O_3Cl_6 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl:CCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Täfelchen. F: 93° (Z., F., *B.* **25**, 2691). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Amid $C_6H_3O_2NCl_6 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CCl:CCl \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung von 1.2.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) in Benzol (Z., F., *B.* **25**, 2691). — Nadeln (aus Benzol). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

2.2.4.6.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_6H_2O_3Cl_6 = CCl_3 \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) in $1^1/_2$ Tln. Eisessig mit 4—5 Tln. Chlorkalklösung (von 3,5—4% HClO) (Z., F., *B.* **26**, 504). — Krystalle (aus Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt mit verdünnter Chlorkalklösung 3.5.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (Z., F., *B.* **26**, 506). Beim Kochen mit Wasser entstehen CO_2 und das Keton $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot CHCl_2$ (Bd. I, S. 732, Z. 10 v. u.) (Z., F., *B.* **26**, 505). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—145° entsteht 1.4.4-Trichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Z., F., *B.* **26**, 519). Bei der Einw. von Ammoniak wird 1.4.4-Trichlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) erhalten (Z., F., *B.* **26**, 1673).

2.2.3.4.6.6.6-Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_6HO_3Cl_7 = CCl_3 \cdot CO \cdot CCl:CCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Tl. 1.2.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) in 3 Tln. Essigsäure mit 15 Tln. Chlorkalklösung (1,2% HClO enthaltend) (Z., F., *B.* **25**, 2694). — Säulen oder dicke Nadeln (aus Ligroin). F: 117° (Z., F.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol (Z., F.). — Gibt beim Erhitzen für sich das hochschmelzende Hexachlorcyclopentenon C_5OCl_6 (Syst. No. 616) (Z., F., *B.* **25**, 2697). Gibt mit einem Überschuß von wäßr. Chlorkalklösung Dichlormaleinsäure (Z., F., *B.* **26**, 509). Liefert in essigsaurer Lösung beim Behandeln mit verdünnter Chlorkalklösung die Verbindung C_5OCl_8 [s. bei 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5); Syst. No. 668] (Z. F., *B.* **26**, 510). Gibt beim Kochen mit Wasser 1.1.2.3.5.5.5-Heptachlor-penten-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 732) (Z., F.,

B. **25**, 2695). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 140—150° 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Z., F., *B.* **26**, 519). Gibt bei aufeinander folgender Einw. von Soda und von Chlorkalk 2.3.5.5.5-Pentachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (Z., F., *B.* **26**, 510). Wird durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge unter Vermeidung eines Überschusses an dieser in Chloroform und Tetrachlorglutaconsäure gespalten (Z., F., *B.* **25**, 2697). Liefert mit Ammoniak 1.2.4.4-Tetrachlor-3-imino-cyclopenten-(1)-on-(5) neben Chloroform und dem Imid der Perchlorglutaconsäure $\begin{matrix} CCl_2\cdot CCl:CCl \\ CO\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3202) (Z., F., *B.* **26**, 1675). Liefert in Eisessig mit Anilin die Verbindung $CCl_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CHCl\cdot CHCl_2$ (Syst. No. 1604) unter Abspaltung von CO_2 (Z., F., *B.* **25**, 2696).

Methylester $C_7H_3O_3Cl_7 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Säulen. F: 90°. Leicht löslich in üblichen organischen Lösungsmitteln (Z., F., *B.* **25**, 2695).

2. ***2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), δ-Oxo-β-amylen-β-carbonsäure, α-Methyl-β-acetyl-acrylsäure*** $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

3.5.5-Trichlor-2-methyl-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), β-Chlor-α-methyl-β-[dichloracetyl]-acrylsäure $C_6H_5O_3Cl_3 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8—10-stündigem Erhitzen von 1 Tl. 2.4.4-Trichlor-5-imino-1-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) mit 20 Tln. konz. Salzsäure auf 100° (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 1680). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Gibt mit verdünnter Chlorkalklösung die Säure $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (s. u.).

3.5.5.5-Tetrachlor-2-methyl-penten-(2)-on-(4)-säure-(1), β-Chlor-α-methyl-β-[trichloracetyl]-acrylsäure $C_6H_4O_3Cl_4 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst die Säure $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ (S. 738) in Soda, versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure und behandelt den Niederschlag mit Chlorkalklösung (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 511). Aus der Säure $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (s. o.) durch verdünnte Chlorkalklösung (Z., F., *B.* **26**, 1680). Beim Erhitzen des entsprechenden Amids (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 150° (Z., F., *B.* **26**, 1678). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 135° (Z., F., *B.* **26**, 512). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin und heißem Wasser (Z., F., *B.* **26**, 512). — Beim Behandeln mit Natronlauge entstehen Chlorcitraconsäure (Bd. II, S. 771) und Chloroform (Z., F., *B.* **26**, 512).

Amid $C_6H_5O_2NCl_4 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst das entsprechende Imidchlorid (s. u.) in kalter Natronlauge (Z., F., *B.* **26**, 1678). — Nadeln oder lange Blättchen. F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

Imidchlorid $C_6H_4ONCl_5 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl:NH$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 2.4.4-Trichlor-5-imino-1-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) in Eisessig (Z., F., *B.* **26**, 1678). — Prismen (aus Ligroin). F: 110°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Natronlauge das entsprechende Amid (s. o.).

3. ***2-Methylsäure-penten-(1)-on-(3) (?), γ-Oxo-α-amylen-β-carbonsäure (?), α-Propionyl-acrylsäure (?)*** $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Brompropionylpropionsäureester $C_2H_5\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ auf 100° (Hantzsch, Wohlbrück, *B.* **20**, 1322). — Tafeln. F: 124° (Emmerling, Kristeller, *B.* **39**, 2452).

4. ***3-Methylsäure-penten-(2)-on-(4), δ-Oxo-β-amylen-γ-carbonsäure, α-Acetyl-crotonsäure, α-Äthyliden-acetessigsäure*** $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_8H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetaldehyd und Acetessigester mittels Chlorwasserstoffs unter Kühlung durch eine Kältemischung (Claisen, Matthews, *A.* **218**, 172). Aus äquimolekularen Mengen Acetaldehyd und Acetessigester bei niederer Temperatur durch Piperidin (oder NH_3 oder Diäthylamin) (Knoevenagel, *B.* **31**, 735; D. R. P. 94132; *C.* **1898** I, 228; D. R. P. 97734; *C.* **1898** II, 695). In geringer Menge aus Aldehydammoniak und Acetessigester bei niedriger Temperatur (K., *B.* **31**, 745). — Ätherartig und stechend riechende Flüssigkeit. Siedet unter 757,5 mm bei 207—208° unter Zersetzung (Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 131). Kp_{15}: 101° (K.); Kp_{16}: 112° (Perkin, *Soc.* **61**, 837); Kp_{12}: 100—100,5° (Br.). D_4^4: 1,1082; D_{15}^{15}: 1,0986; D_{30}^{30}: 1,0950; D_{25}^{25}: 1,0914 (P.); $D_4^{17,4}$: 1,026 (Br., *J. pr.* [2] **50**, 140). Unlöslich in Wasser (C., M.). $n_\alpha^{17,4}$: 1,44939; $n_D^{17,4}$: 1,45259; $n_\gamma^{17,4}$: 1,46721 (Br.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **61**, 837. — Bildet mit Brom in Chloroform ein öliges, nicht destillierbares Dibromid (C., M.). Gibt bei der Einw. von Ammoniak Dihydrokollidin-dicarbonsäureester (Syst. No. 3276)

(QUENDA, *C.* **1897** I, 903; GUARESCHI, *C.* **1897** I, 927; RUHEMANN, *Soc.* **83**, 377). Liefert mit Hydrazinhydrat 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643), neben Äthyliden-bis-methylpyrazolon $\left[\begin{matrix} \text{N·NH·CO} \\ \text{CH}_3\text{·C} \text{——} \text{CH—} \end{matrix}\right]_2\text{CH·CH}_3$ (Syst. No. 4138) (ROSENGARTEN, *A.* **279**, 239, 243). Bildet mit Semicarbazid ein Semicarbazidsemicarbazon $C_{10}H_{20}O_4N_6$ Syst. No. 390) (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4768; vgl. R., KESSLER, *B.* **42**, 4510). Geht bei der Einw. von Phenolnatrium in absolutem Äther in den 2.6-Dimethyl-1-acetyl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester über (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 115). Trägt man Äthylidenacetessigester in eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid ein und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis, so erhält man Isopropylacetessigester (GRIGNARD, *C. r.* **134**, 851; *A. ch.* [7] **27**, 571). Trägt man dagegen die Lösung des Methylmagnesiumjodids in den Äthylidenacetessigester ein und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis, so erhält man in der Hauptsache Polymerisationsprodukte, die unter 20 mm Druck oberhalb 200° unter Verharzung sieden (GR.).

α-[β-Chlor-äthyliden]-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetaldehydhydrat und Acetessigester mittels Chlorwasserstoffs (PLANCHER, ALBINI, *R. A. L.* [5] **13** I, 42). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{19-20}: 120° (Zers.). — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht 2-Methyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2574).

α-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-acetessigsäure-äthylester $C_8H_9O_3Cl_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot CCl_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Acetessigester, wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 175). — Dickflüssiges Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren. D^{15}: 1,3420.

5. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$.

1. ***3-Methyl-hexen-(2)-on-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-methyl-α-amylen-α-carbonsäure, Oxymesitencarbonsäure*** $C_7H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton $\begin{matrix} \text{CH:C(CH}_3\text{)·CH} \\ \text{CO——O——C·CH}_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2461) entsteht beim Erhitzen von Isodehydracetsäure $\begin{matrix} \text{CH:C(CH}_3\text{)·C·CO}_2\text{H} \\ \text{CO——O——C·CH}_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) für sich auf 200—245° oder mit konz. Schwefelsäure auf 160—170°; man löst das Lacton in Barytwasser unter gelindem Erwärmen, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Äther aus (HANTZSCH, *A.* **222**, 16). — Dickes Öl. — Geht beim Stehen über konz. Schwefelsäure teilweise in das Lacton $C_7H_8O_2$ über. Die Salze sind amorph und leicht löslich in Wasser, zerfallen aber in wäßr. Lösung sehr leicht in Carbonat und Mesityloxyd. — $Ca(C_7H_9O_3)_2$. Gleicht dem Bariumsalz. — $Ba(C_7H_9O_3)_2$. Zäher Sirup, der im Vakuum über Schwefelsäure langsam zu einer spröden Masse eintrocknet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***3-Methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-methyl-β-amylen-α-carbonsäure*** $C_7H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2.2.4.6.6-Pentachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_7H_5O_3Cl_5 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Man gießt in 20 Tle. Natriumacetat-Lösung (von 10%) eine Lösung von 1 Tl. 2.4.4.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) in 3 Tln. warmem Eisessig (ZINCKE, *B.* **26**, 319). — Prismen (aus Benzol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Ligroin. — Liefert in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk die Säure $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ (S. 738) (Z., FUCHS, *B.* **26**, 511). Beim Kochen mit Wasser scheint ein Gemenge zweier Ketone $C_6H_5OCl_5$ und $C_6H_6O_2Cl_4$ zu entstehen (Z., *B.* **26**, 320). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 90—95° das 2.4-Dichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) (Z., F., *B.* **26**, 520). Läßt man Sodalösung auf die Säure unter Eiskühlung einwirken, so erhält man eine Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (vgl. BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 176) [s. bei der Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-säure-(1); Syst. No. 1054] und eine ölige Säure, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Bildung von Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und 2.4-Dichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) zerfällt (Z., *B.* **26**, 321).

Methylester $C_8H_7O_3Cl_5 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 113° (Z., *B.* **26**, 320).

Amid $C_7H_6O_2NCl_5 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt eine gekühlte Lösung von 2.4.4.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) in Benzol mit

Ammoniak (Z., *B.* **26**, 320). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Leicht löslich in Alkohol. Äther, Eisessig, schwer in heißem Ligroin und Wasser.

2.2.4.6.6.6.-Hexachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_7H_4O_3Cl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3 g Orcin in 10 g Eisessig mit 160—180 g Chlorkalklösung (mit 3,5—3,6% HClO) (ZINCKE, *B.* **26**, 322; vgl. STENHOUSE, *A.* **163**, 181). Beim Behandeln von $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ (S. 737) in verdünnter Essigsäure mit Chlorkalklösung (Z., FUCHS, *B.* **26**, 511). — Prismen (aus Benzol). F: 140,5° (ST.; Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (Z.), schwer in Schwefelkohlenstoff (ST.). — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (Z.). Gibt in Natriumacetatlösung mit verdünntem Ammoniak 2.4.4-Trichlor-5-imino-1-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Z., *B.* **26**, 323; Z., F., *B.* **26**, 1677). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° oder bei der Einw. von Sodalösung 2.4.4-Trichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Z., F., *B.* **26**, 520). Gibt bei folgeweiser Behandlung mit Soda und verdünnter Chlorkalklösung die Säure $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (S. 736) (Z., F., *B.* **26**, 511).

Methylester $C_8H_6O_3Cl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). F: 93,5° (Z., *B.* **26**, 323).

3. ***Methylhexenonsäure*** $C_7H_{10}O_3$ ***von ungewisser Konstitution.***

Pentachlor-methylhexenonsäure $C_7H_5O_3Cl_5 = CHCl_2\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CHCl_2\cdot CO\cdot C(CH_3):CCl\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.3.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6) (Syst. No. 668) in Eisessig durch eine 10%ige Lösung von Natriumacetat unter Kühlung durch Wasser (ZINCKE, *A.* **328**, 309). — Nadeln (aus Benzin). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer löslich in Benzin. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Sodalösung oder Ammoniak.

Hexachlor-methylhexenonsäure $C_7H_4O_3Cl_6 = CCl_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CCl_3\cdot CO\cdot C(CH_3):CCl\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.3.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6) in Eisessig durch Chlorkalklösung bei gewöhnlicher Temperatur (Z., *A.* **328**, 310). — Prismen (aus Äther + Benzin). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin. — Spaltet mit Alkali Chloroform ab.

4. ***3-Methylsäure-hexen-(5)-on-(2), β-Oxo-ε-hexylen-γ-carbonsäure, α-Allyl-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natracetessigester und Allyljodid (ZEIDLER, *A.* **187**, 33). Entsteht neben Diallylacetessigester beim Behandeln von Acetessigester mit Allyljodid und Zink (O. HOFMANN, *A.* **201**, 77). — *Darst.* Aus äquimolekularen Mengen von Acetessigester, Allylbromid und Natriumalkoholat in absolutem Alkohol (WOLFF, *A.* **201**, 46; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 133). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 205—206° (korr.) unter 759,5 mm Druck (BR.), bei 211—212° unter 767 mm Druck (MICHAEL, *B.* **38**, 2093); Kp_{12}: 102,5° (BR.). $D_{17,5}^{20}$: 0,982 (Z.); $D_4^{17,6}$: 0,9922 (BR., *J. pr.* [2] **50**, 142); $D^{13,5}$: 0,9938 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). n_D: 1,4410 (GL., *Soc.* **45**, 246); $n_\alpha^{17,6}$: 1,43602, $n_D^{17,6}$: 1,43875, $n_\gamma^{17,6}$: 1,45031 (BR.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 576. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verdünntem Alkohol die β-Oxy-α-allylbuttersäure (Z.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Allyl-äthylalkohol (Bd. I, S. 443) (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 1215). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Kohlendioxyd, Alkohol und Allylaceton (Bd. I, S. 734) (Z.). Beim Erhitzen mit alkoholfreiem Natriumäthylat auf 150—160° erhält man Essigester und Allylessigsäureäthylester (Bd. II, S. 425) (Z.). Liefert in Alkohol mit Hydrazinhydrat 3-Methyl-4-allyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3565) (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] 51, 60). Gibt bei Einw. von ICl Krystalle vom Schmelzpunkt 61° (HENRY, *C.* **1898** II, 663). — Wird durch Eisenchlorid carmoisinrot gefärbt (Z.).

α-[β-Brom-allyl]-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3Br = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 23 g Natrium in 300 ccm Alkohol, fügt ein Gemisch von 130 g Acetessigester und 145 g 1.2.3-Tribrom-propan hinzu und erwärmt 3 Stunden auf dem Wasserbad (GARDNER, PERKIN, *Soc.* **91**, 849). — Öl. Kp_8: 120—121°. D_{20}^{20}: 1,3522. — Gibt mit alkoholischer Kalilauge die Butincarbonsäure $CH:C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und mit verdünnter Schwefelsäure Bromallylaceton $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

5. ***2-Methyl-3-methylsäure-penten-(2)-on-(4), δ-Oxo-β-methyl-β-amylen-γ-carbonsäure, α-Isopropyliden-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_3 = (CH_3)_2C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Destillieren frisch dargestellten α-[α-Äthoxyisopropyl]-acetessigesters (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 140). — *Darst.*

Man sättigt ein Gemisch von 6 kg Acetessigester und 3 kg Aceton bei — 5° mit Chlorwasserstoff, läßt 10—14 Tage bei —5° nicht übersteigender Temperatur stehen, gießt auf Eis, macht mit Soda alkalisch, nimmt mit Äther auf und versetzt die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung mit 5 kg Chinolin (zur Abspaltung von HCl aus dem gebildeten Hydrochlorid des Isopropylidenacetessigesters); nach 8-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur filtriert man vom salzsauren Chinolin, destilliert den Äther ab und erhitzt den Rückstand (zur Vollendung der HCl-Abspaltung) 6—8 Stunden lang auf 150°; nach dem Erkalten trägt man die halbfeste Masse in gut gekühlte verdünnte Schwefelsäure (3 kg konz. Säure, 25 Liter Wasser) ein, schüttelt das sich abscheidende Öl mit Äther aus und destilliert fraktioniert (PAULY, *B.* **30**, 482; MERLING, WELDE, *A.* **366**, 131). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{2-3}: 70—73°; Kp_6: 75—78°; Kp_8: 88—92°, Kp_{11}: 95,5—96,5° (M., W.); Kp: 214—216° (P.). D_4^{0}: 1,001 (P.). Unlöslich in Wasser (P.). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure (P.); unlöslich in verdünnter Natronlauge (M., W.). — Zerfällt beim Kochen mit heißem gesättigtem Barytwasser z. T. in Essigsäure und β.β-Dimethyl-acrylsäure, z. T. in Mesityloxyd bezw. in Aceton und Kohlendioxyd (P.; M., W.). Vereinigt sich mit Natriumäthylat in heftiger Reaktion zu einer Verbindung, die bei der Zersetzung durch CO_2 in wäßriger Lösung α-[α-Äthoxy-isopropyl]-acetessigester liefert (M., W., *A* **366**, 139). Gibt mit Natracetessigester in alkoholischer Lösung 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester, neben äthylkohlensaurem Natrium (Höchster Farbw., D. R. P. 148080; *C.* **1904** I, 328; M., W., *A.* **366**, 141). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entstehen Methyl-phenyl-isopropylidenpyrazolon und Isopropyliden-bis-methylphenylpyrazolon (P.; vgl. M., W., *A.* **366**, 133).

6. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_3$.

1. ***2-Methyl-4-methylsäure-hexen-(3)-on-(5). β-Oxo-ε-methyl-γ-hexylen-γ-carbonsäure, α-Isobutyliden-acetessigsäure*** $C_8H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Acetessigester unter Kühlung durch eine Kältemischung (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 174). Aus äquimolekularen Mengen Isobutyraldehyd und Acetessigester durch Piperidin bei niedriger Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 736). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit Kp: 219—222° (C., M.); Kp_{12}: 118—124° (K.). — Wird beim Kochen mit Natronlauge in Isobutylidenessigester und Essigsäure gespalten (K.).

2. ***3-Methyl-3-methylsäure-hexen-(5)-on-(2), β-Oxo-γ-methyl-ε-hexylen-γ-carbonsäure, α-Methyl-α-allyl-acetessigsäure*** $C_8H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylacetessigester, Natriumäthylat und Allyljodid (JAMES, *A.* **226**, 208). Aus Allylacetessigester, Natriumäthylat und Methyljodid (J., *A.* **226**, 207). — Flüssig. Kp: 210°.

α-Methyl-α-[β-brom-allyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_3Br = CH_2:CBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 23 g Natrium in 300 ccm Alkohol, fügt unter Kühlung 144 g Methylacetessigester und 140 g 1.2.3-Tribrom-propan hinzu und erwärmt 3 Stunden auf dem Wasserbade (GARDNER, PERKIN, *Soc.* **91**, 853). — Kp_{36}: 138°. — Gibt mit alkoholischer Kalilauge die Pentincarbonsäure $CH:C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

7. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_3$.

1. ***2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-säure-(8)*** $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. *B.* Aus 2-Methyl-octen-(2)-in-(6)-säure-(8) durch siedende alkoholische Kalilauge (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 754; *Bl.* [3] **29**, 671). Die rohe Säure ist eine fast vollständig feste Masse.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (M., D., *C. r.* **136**, 754; *Bl.* [3] **29**, 672). — Kp_{14}: 127—130°.

Nitril $C_9H_{13}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf das Isoxazol $C_9H_{13}ON$ aus 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-al-(8) (LÉSER, *C. r.* **128**, 372). — Flüssig. Kp_{16}: 123—124°. — Gibt beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Essigsäure Methylhexenamid (Bd. II, S. 445, Z. 3 v. o.).

2. ***2-Methyl-octen-(3)-on-(5)-säure-(8), δ-Isobutyliden-lävulinsäure*** $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und Isobutyraldehyd mittels 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (MEINGAST, *M.* **26**, 268). — Gelb

licher Sirup. Löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in Wasser. — Gibt mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure und Isobuttersäure. Nimmt 2 Atome Brom auf. — $AgC_9H_{13}O_3$. — $Ca(C_9H_{13}O_3)_2$. Blättchen (aus Wasser). 1 Liter Wasser löst 3—4 g.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isobutylidenlävulinsäure und absolutem Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (MEINGAST, *M.* **26**, 272). — Flüssig. Kp_{16}: 150—155°.

3. ***2-Methyl-5-methylsäure-hepten-(2)-on-(6)*** $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 4-stündiges Erhitzen von 56 g Acetessigester und 100 g warmem Dimethyltrimethylendibromid mit einer Lösung von 20 g Natrium in 250 g absolutem Alkohol (IPATJEW, *B.* **34**, 595; SSOLONINA, Ж. **36**, 967; *C.* **1905** I, 145). — Öl. Kp_{11-12}: 120—122° (I.; S.). — Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und etwas 2-Methyl-hexen-(2)-säure-(6) (I.; S.).

4. ***2-Methyl-5-methylsäure-hepten-(4)-on-(6), α-Isoamyliden-acetessigsäure*** $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Isovaleraldehyd und Acetessigester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 174). Aus äquimolekularen Mengen Isovaleraldehyd und Acetessigester durch Piperidin bei niedriger Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 737). — Flüssig. Siedet bei 237—241° unter geringer Zersetzung (C., M.). Kp_9: 136—138° (K.). D^{15}: 0,9612 (C., M.); $D^{11,5}$: 0,9623 (K.). — Wird durch Acetessigester und Piperidin in Isoamylidenbisacetessigester verwandelt (K.).

8. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$.

1. ***2-Methyl-nonen-(2)-on-(6)-säure-(9)*** $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters (s. u.) (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] **17**, 751). — Nadeln (aus Ligroin). F: 57°.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Monochloressigester auf Natrium-Acetylmethylheptenon (Bd. I, S. 804) in alkoholischer Natriumäthylatlösung (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] 17, 751). — Wie Tresterbranntwein riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 152—154°. D^0: 0,988. — Liefert ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 93° und vom Siedepunkt 235—240° (bei 15 mm).

2. ***2.6-Dimethyl-octen-(1)-on-(3)-säure-(8), Isopulegonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_2:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt Pulegon zu einer alkoholischen Natriumäthylatlösung, fügt bei 0° Amylnitrit hinzu, läßt mehrere Stunden stehen, verseift mit konz. wäßr. Kalilauge, destilliert mit Wasserdampf und säuert die rückständige wäßr. Lösung an (CLARKE, LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **93**, 37). — Krystalle (aus verdünntem Methylalkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther, heißem Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Wird durch Permanganat zu Essigsäure, Ameisensäure, salpetriger Säure und β-Methyl-adipinsäure oxydiert. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme, FEHLINGsche Lösung aber erst nach dem Erhitzen mit einer Mineralsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das entsprechende Oxim mit Salzsäure, nimmt die erhaltene Säure mit Äther auf, verdampft den Äther und behandelt den Rückstand mit essigsaurem Semicarbazid in Wasser (C., L., W., *Soc.* **93**, 38). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°.

3. ***3-Methoäthyl-hepten-(2)-on-(6)-säure-(1), β-Tanacetketocarbonsäure, β-Thujaketonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C[CH(CH_3)_2]:CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α-Tanacetketocarbonsäure (α-Thujaketonsäure) (Syst. No. 1284) bei der Oxydation von Thujon mit Kaliumpermanganat (WALLACH, *A.* **272**, 112). Beim Erhitzen der α-Tanacetketocarbonsäure im Vakuum auf 150° oder auch bei längerem Kochen der α-Säure mit Wasser (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 432). — Nädelchen (aus Wasser oder Ligroin). F: 78° bis 79° (W.). 1 Tl. löst sich in etwa 70 Tln. siedenden Wassers (W., *A.* **272**, 114). — Bei der Destillation entsteht Tanacetketon (Bd. I, S. 745) (W., *A.* **272**, 116; vgl. T., S., *B.* **30**, 439). Mit alkalischer Bromlösung entsteht β-Tanacetogendicarbonsäure (Bd II, S 798) (T., S.). Wird von Kaliumpermanganat zu 2-Methyl-heptandion-(3.6) (Bd. I, S. 796) oxy-

diert (T., S.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 190° (W., *B.* 30, 426), bei 202° (SEYLER, *B.* 35, 552). — $AgC_{10}H_{15}O_3$. Krystalle (aus Wasser) (W., *A.* 272, 114).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2]:CH \cdot CO_2H$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 104—106° (W., *A.* 272, 116).

4. ***2.4-Dimethyl-5-methylsäure-hepten-(2)-on-(6)*** $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von ω.ω.ω'-Trimethyl-trimethylendibromid auf Natracetessigester (SSOLONINA, Ж. 36, 976; *C.* 1905 I, 145). — Kp: 234—238°; Kp_{18}: 120—125°. D_0^{19}: 0,9771.

9. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$.

1. ***3-Methylsäure-decen-(3)-on-(2), α-Önanthyliden-acetessigsäure*** $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Önanthol und Acetessigester in Gegenwart von Piperidin unter Kühlung durch eine Kältemischung (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 737). — Kp_{10}: 145°. D^{21}: 0,9647. — Lagert in Gegenwart von Piperidin Acetessigester an und bildet dann nach intramolekularer Wasserabspaltung 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester.

2. ***2-Methyl-7-methylsäure-nonen-(2)-on-(6)*** $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Äthylierung von 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-nitril-(8) (S. 739) (LÉSER, *C. r.* 128, 372). — Kp_{18}: 140—141°.

3. ***6-Äthyl-3-methylsäure-octen-(5)-on-(2)*** $C_{11}H_{18}O_3 = (C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 1.3-Dibrom-3-äthyl-pentan auf Natracetessigester (SSOLONINA, Ж. 36, 1217; *C.* 1905 I, 342). — Kp_{14}: 142—147°. D_0^0: 0,9854; $D_0^{16,8}$: 0,9713. $n^{22,6}$: 1,45351.

10. Octadecen-(7)-on-(10)-säure-(18) $C_{18}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$.

B. Bei der Behandlung von λ-Chlor-ϑ-keto-stearinsäure mit Natriumamalgam (BEHREND, *B.* 28, 2248). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58°.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. 4-Äthylon-4-methylsäure-heptadien-(1.6), α.α-Diallyl-acetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von α-Allyl-acetessigsäure-äthylester mit Natriumalkoholat und Allylbromid (WOLFF, *A.* 201, 47). Entsteht neben Allylacetessigester beim Behandeln von Acetessigester mit Allyljodid und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — Flüssig. Kp: 239—241° (W.); $Kp_{757,5}$: 233° bis 235° (korr.) (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 137); Kp_{13}: 124° (BR.). $D_{17,5}^{0}$: 0,948 (W.); $D^{17,4}$: 0,9823 (BR., *J. pr.* [2] 50, 142). $n_\alpha^{17,4}$: 1,45426; $n_D^{17,4}$: 1,45716; $n_\gamma^{17,4}$: 1,47001 (BR.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge in Alkohol, Kohlendioxyd, asymm. Diallylaceton, essigsaures und diallylessigsaures Kalium (W.).

α.α-Bis-[β-brom-allyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = (CH_2:CBr \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 1.2.3-Tribrom-propan auf Natracetessigester in Alkohol, neben α-[β-Brom-allyl]-acetessigester (GARDNER, PERKIN, *Soc.* 91, 854). — Öl. Siedet unter 8 mm Druck bei etwa 175—180° mit geringer Zersetzung. — Gibt mit alkoholischer Kalilauge die Heptadiincarbonsäure $(CH:C \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ (Bd. II, S. 500).

2. 2.8-Dimethyl-5-äthylon-5-methylsäure-nonadien-(2.7), α.α-Bis-[γ.γ-dimethyl-allyl]-acetessigsäure $C_{14}H_{22}O_3 = [(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2]_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{26}O_3 = [(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2]_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von ω.ω-Dimethyl-trimethylendibromid auf Natracetessigester, neben anderen Produkten (SSOLONINA, Ж. 36, 972; *C.* 1905 I, 145). — Kp: 280—290°; Kp_{13}: 140—149°.

d) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_3$.

2.6-Dimethyl-9-methylsäure-undecatrien-(2.6.8)-on-(10), α-Citryliden-acetessigsäure $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Citral und Acetessigsäureäthylester mittels Ammoniaks (KNOEVENAGEL, D. R. P. 97734; *C.* **1898** II, 695) oder salzsauren Piperidins (K., D. R. P. 161171; *C.* **1905** II, 179). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat oder Eisessig auf ein Gemisch von Citral und Acetessigester (HAARMANN REIMER, D. R. P. 124227; *C.* **1901** II, 902). — Fast farbloses Öl. Siedet bei 180° unter 13 mm Druck (K., D. R. P. 161171; *C.* **1905** II, 179) und geht dabei in einen isomeren Ester $C_{16}H_{24}O_3$ (s. u.) über (H., R.). Citrylidenacetessigester gibt mit konz. oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure den Äthylester der Cyclocitrylidenacetessigsäure (β-Jononcarbonsäure) (Syst. No. 1286), der sich durch Verseifung zur entsprechenden Säure und durch nachfolgende Destillation dieser in β-Jonon überführen läßt (H., R., D. R. P. 124228; *C.* **1901** II, 1102). Überführung des durch mehrstündiges Erhitzen auf 160° isomerisierten Citrylidenacetessigesters in einen Riechstoff: KNOEVENAGEL, D. R. P. 156115; *C.* **1905** I, 54.

Säure $C_{14}H_{20}O_3$. *B.* Beim Verseifen ihres Äthylesters (s. u.), der beim Destillieren von Citrylidenacetessigester (s. o.) im Vakuum entsteht (HAARMANN, REIMER, D. R. P. 124227; *C.* **1901** II, 902). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei etwa 138°.

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3$. *B.* Siehe oben bei der Säure $C_{14}H_{20}O_3$. — Der Ester läßt sich nicht in einen Riechstoff überführen (H., R., D. R. P. 124227; *C.* **1901** II, 902).

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. **Propanonalsäure, Dioxoäthancarbonsäure, Dioxopropionsäure, Mesoxalaldehydsäure, Glyoxalcarbonsäure, Formylglyoxylsäure** $C_3H_2O_4 = OHC\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Weinsäure mit Chlor in Gegenwart von Ferrosalzen in wäßr. Lösung (FENTON, RYFFEL, *Soc.* **81**, 426). Aus Dioxymaleinsäure (S. 540—541) durch Ferrisulfat oder Ferrichlorid in wäßr. oder wäßr.-alkoholischer Lösung bei 40° (F., R., *Soc.* **81**, 434), oder mit Quecksilberchlorid in wäßr. Lösung bei 60° (F., *Soc.* **87**, 813). — Nicht krystallisierender Sirup. — Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung oxydiert zu Mesoxalsäure (F., R.). Isoliert in Form des Bis-phenylhydrazons (Syst. No. 2049) und des stabilen Dioxims (S. 743) (F., R.). — Geht bei Gegenwart von Alkali unter Wasseraufnahme in Tartronsäure über (F., *Soc.* **87**, 816). Liefert mit Harnstoff Glykoluril $OC\langle{NH\cdot CH\cdot NH \atop NH\cdot CH\cdot NH}\rangle CO$ (Syst. No. 4132) (F., *C.* **1905** I, 925; *Soc.* **87**, 814).

Propandioximsäuren, Dioximinopropionsäuren, Mesoxalaldehydsäure-dioxime, Glyoximcarbonsäuren $C_3H_4O_4N_2 = HO\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Es sind zwei stereoisomere Formen erhalten worden; zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 25.

a) ***Labile Form*** $C_3H_4O_4N_2 = HO\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer konz. wäßr. Lösung von 60 g Dibrombrenztraubensäure, 48 g salzsaurem Hydroxylamin und 80—90 g wasserfreier Soda bei 10—15°; man zerlegt das ausgeschiedene Natriumsalz durch verdünnte Schwefelsäure und schüttelt 4—5mal mit Äther aus (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 905). — Nädelchen mit 1 H_2O (aus Äther). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 141° bis 143° unter Zersetzung (S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,174 \times 10^{-3}$ (H., M.). — Geht bei mehrwöchigem Stehen im Exsiccator teilweise in die stabile Dioximinopropionsäure (S. 743) über (S.). Beim Übersättigen des Ammoniumsalzes mit konz. Salzsäure bei 0° entsteht die stabile Dioximinopropionsäure (S.). Zerfällt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wäßr. Lösung in Dicyan, Kohlendioxyd und Wasser (S.). Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht Isonitrosomalonsäure (Syst. No. 292) (S.). Geht beim Auflösen in Essigsäureanhydrid in ihr Diacetylderivat (S. 743) über (S.). Die wäßr. Lösung wird durch

Ferrichlorid intensiv blutrot gefärbt (S.). — Salze: S. — $NH_4C_3H_3O_4N_2$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. $NaC_3H_3O_4N_2 + 3H_2O$. Würfelähnliche Krystalle oder Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei. — $AgC_3H_3O_4N_2$. Nädelchen. — $Ca(C_3H_3O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei. — $Ba(C_3H_3O_4N_2)_2 + 5H_2O$ Tafeln. Löslich in Wasser. Wird bei 80° wasserfrei.

Diacetylderivat $C_7H_8O_6N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der labilen Dioximinopropionsäure und Essigsäureanhydrid oder aus der stabilen Säure und Acetylchlorid (SÖDERBAUM, *B.* 25, 907, 913). — Sechsseitige Tafeln. F: 135° (Zers.). Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O in dicken Tafeln, die bei 90—92° unter Zersetzung schmelzen und über Schwefelsäure wasserfrei werden. Die wasserfreie Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Benzol. — Zerfällt bei 130—140° in Acetyloximino-essigsäurenitril (S. 605), Essigsäure und CO_2. Beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge entsteht die stabile Dioximinopropionsäure.

b) ***Stabile Form*** $C_3H_4O_4N_2 = HO\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mesoxalaldehydsäure und salzsaurem Hydroxylamin (FENTON, RYFFEL, *Soc.* 81, 431). Aus der labilen Dioximinopropionsäure (S. 742) durch Zerlegen des Ammoniumsalzes mit konz. Salzsäure bei 0° oder beim Kochen von deren Diacetylderivat mit Wasser oder verdünnter Natronlauge (SÖDERBAUM, *B* 25, 909). — Farblose Nadeln. F: 172° (Zers.) (S.), 178—180° (F., R.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (S.; F., R.); ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Äther; in Wasser und Äther weniger löslich als die labile Form; unlöslich in Benzol und Chloroform (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}851 \times 10^{-3}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 26). — Verhält sich gegen konz. Kalilauge wie die labile Form (S.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyloximino-essigsäurenitril (S.). Wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt (S.; F., R.). — Salze: S. — $NH_4C_3H_3O_4N_2$. Prismen oder Tafeln. — $NaC_3H_3O_4N_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — $AgC_3H_3O_4N_2 + 2H_2O$. Nadeln. Wird wasserfrei bei 70°. — $Ca(C_3H_3O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. $Ba(C_3H_3O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_4$.

1. ***Butandionsäure, α.β-Dioxo-propan-α-carbonsäure, α.β-Dioxo-buttersäure, Methyl-glyoxalcarbonsäure*** $C_4H_4O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

Butandioxim-(2.3)-säure-(1), α.β-Dioximino-buttersäure, α.β-Diisonitroso-buttersäure, Methyl-glyoximcarbonsäure $C_4H_6O_4N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. α.β-Dioxo-buttersäure-äthylester (S 744) in wäßr. Lösung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 140, 438; *Bl.* [3] 33, 552; *B.* 38, 926). Er entsteht ferner neben 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) $CH_3\cdot C:N\cdot O\cdot CO\cdot C:N\cdot OH$ (Syst. No. 4298) durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf reinen Isonitrosoacetessigester (B., W., *C. r.* 140, 439; *Bl.* [3] 33, 553; *B.* 38, 928; vgl. CERESOLE, KÖCKERT, *B.* 17, 821; NUSSBERGER, *B.* 25, 2152). Der Äthylester bildet sich auch neben 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) aus α.α-Dibromacetessigester und Hydroxylamin (EPPRECHT, *A.* 278, 86). Die freie Säure erhält man durch Verseifen des Äthylesters mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (B., W., *Bl.* [3] 33, 558). Sie entsteht auch beim Erwärmen von 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) mit Sodalösung (JOWITSCHITSCH, *B.* 28, 2679). Übergänge und Gleichgewichte zwischen 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) und α.β-Dioximino-buttersäure: GUINCHARD, *B.* 32, 1734.

Würfel mit 2 H_2O (aus Äther); verliert über Schwefelsäure $1^1/_2$ H_2O (N.). Schmilzt gegen 170° (B., W., *Bl.* [3] 33, 559). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Petroläther (C., K.; N.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 0,0139 (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 27). — Die freie Säure wandelt sich teilweise in 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) um (G.). Konzentrierte Salpetersäure erzeugt Methylfuroxancarbonsäure $O\langle\begin{matrix} C(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ N-O-N \end{matrix}$ (Syst. No. 4644) (ANGELI, *B.* 26, 594; Jow.; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* 358, 44).

$AgC_4H_5O_4N_2$. Krystalle (B., W., *Bl.* [3] 33, 559; vgl. C., K.). — $AgC_4H_5O_4N_2 + H_2O$. Kryställchen. Explodiert beim raschen Erhitzen heftig (Jow.). — $Ba(C_4H_5O_4N_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Löslich in Wasser (C., K.).

α.β-Dioxo-buttersäure-methylester $C_5H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in eine Lösung von 40 g Acetessigsäuremethylester in 40 g Essig-

säureanhydrid und 50 g wasserfreiem Äther (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 33, 480). — Orangegelbe bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{12}: 65—68° (BOU., W.). Zieht begierig Wasser an unter Bildung eines festen Hydrates $C_5H_6O_4 + H_2O$ [Krystalle (aus Äther + Ligroin), F: 79—80°] (BOU., W.). — Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf die wäßr. Lösung des *a.β*-Dioxo-buttersäure-methylesters entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{ccccc} & N-NH-CO & & CO-NH-N & \\ CH_3\cdot C & \text{———} & CH\cdot N:C & \text{———} & C\cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 3774) (BOU., W.). *a.β*-Dioxo-buttersäure-methylester liefert mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid in Essigsäure ein gegen 250° schmelzendes Disemicarbazon (?) (BOU., W.). Kondensiert sich bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Gemischen von Arylacetylglykolsäuremethylestern $Ar\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ und Diarylacetylessigsäuremethylestern $Ar_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* 148, 847). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilinacetat auf die wäßr. Lösung des Esters entsteht das Dianilid $CH_3\cdot C(NH\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CO\cdot C(NH\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (BOU., W.). Vereinigt sich mit Dimethylanilin bezw. Diäthylanilin in Eisessig zu [p-Dialkylamino-phenyl-]-acetyl-glykolsäuremethylester $Alk_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (G., BA.). Bildet mit Phenylhydrazin in der Kälte das Monophenylhydrazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 2049), in der Hitze die Verbindung $CH_3\cdot C:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Ring zwischen erstem und zweitem C geschlossen) (Syst. No. 3588) (BOU., W.).

a.β-**Dioxo-buttersäure-äthylester** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Dämpfen in die Lösung des Acetessigesters in Essigsäureanhydrid (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 138, 1222; *Bl.* [3] 33, 478). — *Darst.* Durch Einw. von trocknen nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und konz. Salpetersäure) auf eine ätherische Lösung von *a*-Isonitroso-acetessigsäure-äthylester (DENIS, *Am.* 38, 587). — Orangegelbe bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Kp_{13}: 70°; Kp_{22}: 80° (B., W.). — Zieht begierig Wasser an und bildet damit ein festes Hydrat $C_6H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$ [weiße Nadeln (aus Äther); F: 140°] (B., W., *C. r.* 138, 1222; *Bl.* [3] 33, 479). Liefert beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf ca. 65° unter CO_2-Abspaltung Milchsäure; daneben entstehen Methylglyoxal und Oxalsäure (D.). Beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser in der Kälte entstehen unter Reduktion des Silberoxyds Oxalsäure und Essigsäure (D.). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (D.). Wird durch verdünnte Soda- oder Ätzalkalilösungen in der Kälte quantitativ in Methyltartronsäure übergeführt (D.). Liefert bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung *a β*-Dioximino-buttersäure-äthylester (B., W., *C. r.* 140, 438; *Bl.* [3] 33, 552; *B.* 38, 926). Wirkt auf Hydrazinhydrat und auf Anilinacetat wie *a.β*-Dioxo-buttersäure-methylester (B., W., *Bl.* [3] 33, 482, 483). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid in Essigsäure ein gegen 270° schmelzendes Disemicarbazon (?) (B., W., *Bl.* [3] 33, 482). Kondensiert sich in Eisessiglösung bei Gegenwart von Chlorzink mit Guajacol zu [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-acetyl-glykolsäureester $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1454) (GUYOT, GRY, *C. r.* 149, 929; *Bl.* [4] 7, 906).

β-**Oxo-*a*-oximino-buttersäure-äthylester, *a*-Oximino-acetessigsäure-äthylester, *a*-Isonitroso-acetessigsäure-äthylester, Isonitrosoacetessigester** $C_6H_9O_4N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Acetessigester mit Nitrit und Säure (V. MEYER, *B.* 10, 2076; V. MEY., ZÜBLIN, *B.* 11, 320; WLEÜGEL, *B.* 15, 1050; CERESOLE, *B.* 15, 1326; JOWITSCHITSCH, *B.* 28, 2683; 35, 152; 39, 785; *Bl.* [3] 15, 227; vgl. BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 33, 478). Bei 1-stündigem Erwärmen des Ammoniumsalzes des *a*-Isonitroso-*β*-nitrosimino-buttersäureesters mit Bariumnitrit und Schwefelsäure (H. EULER, A. EULER, *B.* 36, 4252; 37, 47). Man versetzt Acetylmalonsäurediäthylester in Gegenwart von alkoholischem Natron mit der äquivalenten Menge Kaliumnitrit und dann mit verdünnter Schwefelsäure (LANG, *B.* 20, 1327). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 65 g Acetessigester in 50 g absolutem Alkohol mit einer Lösung von 11,5 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol, leitet in die Flüssigkeit unter Eiskühlung Methylnitrit ein, destilliert den überschüssigen Alkohol nach beendigter Reaktion im Vakuum ab, löst den Rückstand in 50 g Wasser auf und zersetzt das auskrystallisierende Natriumsalz mit verdünnter Säure (BOU., WA., *Bl.* [3] 33, 560). Oder man versetzt eine Lösung von 50 g Acetessigester in 60 g Eisessig unter Kühlung auf 0—10° (BOU., WA., *Bl.* [3] 33, 561) mit einer konz. Lösung von 30 g Natriumnitrit, verdünnt alsdann mit dem doppelten Volumen Wasser und schüttelt nach mehrstündigem Stehen mit Äther aus (WOLFF, *A.* 325, 134). Zur Befreiung des Isonitrosoacetessigesters von beigemengtem Wasser erhitzt man ihn im Vakuum (BOU., WA., *Bl.* [3] 33, 560, 561).

Farblose Säulen (aus Chloroform). F: 52—54° (V. MEY., Z.), 56° (BOU., WA.), 57—58° (WOLFF, *A.* 325, 135). Kp_{15}: 155° (BOU., WA.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwieriger in Wasser (V. MEY., Z.); verflüssigt sich unter kaltem Wasser (V. MEY.,

Z.). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* **89**, 969. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $4{,}0 \times 10^{-8}$, bei 25°: $8{,}6 \times 10^{-8}$, bei 40°: $1{,}2 \times 10^{-7}$ (MULLER, BAUER, *Journ. de Chim. physique* **2**, 488; *C.* **1904 II**, 1455). Reagiert in wäßr. Lösung sauer (V. MEY., Z.). Löslich in Alkalien mit gelber Far e (V. MEY, *B.* **10**, 2078). Neutralisationswärme: MULLER, BAUER.

Isonitrosoacetessigester wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu salzsaurem α-Amino-acetessigester (Syst. No. 377) reduziert (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1141). Neutralisiert man die Lösung nach erfolgter Reduktion mit Alkali, so erhält man [durch weitere Umwandlung des α-Amino-acetessigesters (vgl. G., P.)] 3.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 3668) (WLEÜGEL, *B.* **15**, 1051). Bei der Reduktion eines Gemisches aus Isonitrosoacetessigester und Acetessigester mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 2.4-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3276) (KNORR, *A.* **236**, 317). Einw. von Brom auf Isonitrosoacetessigester: Jow., *B.* **28**, 2687; *Bl.* [3] **15**, 222. Der reine krystallinische Isonitrosoacetessigester gibt bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin ein Gemisch von α.β-Dioximino-buttersäure-äthylester und 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) $CH_3\cdot C:N\cdot O\cdot CO\cdot C:N\cdot OH$ (Syst. No. 4298) (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **140**, 439; *Bl.* [3] **33**, 553; *B.* **38**, 928; vgl. CERESOLE, KÖCKERT, *B.* **17**, 821; NUSSBERGER, *B.* **25**, 2152; Jow., *B.* **30**, 2421). Bei der Einw. von Hydrazin auf Isonitrosoacetessigester entsteht das Azin $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (WOLFF, *B.* **37**, 2828). Durch Einw. nitroser Gase entstehen Furoxandicarbonsäurediäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ($\|$ $|$ $>O$; $N\cdot O\cdot N$) (Syst. No. 4645) und α.β-Dioxo-buttersäure-äthylester (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **33**, 476; DENIS, *Am.* **38**, 587). Isonitrosoacetessigester liefert bei der Einw. von Salpetersäure Essigsäure, Nitrooximinoessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 558) und Furoxandicarbonsäurediäthylester (JOWITSCHITSCH, *B.* **28**, 1215; **39**, 785). Beim einstündigen Erhitzen von Isonitrosoacetessigester mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht α-[Acetylisonitroso]-acetessigsäure-äthylester (s. u.) (WAHL, *Bl.* [3] **33**, 487). — Isonitrosoacetessigester liefert bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in stark verdünnter Essigsäure, α-Oximino-acetessigester-phenylhydrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049) neben 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) (WAHL, *Bl.* [3] **33**, 489; vgl. KNORR, *A.* **238**, 185; Jow., *B.* **28**, 2685). — Isonitrosoacetessigester gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine intensiv rote Lösung (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 324). Färbt sich in Berührung mit metallischem Eisen intensiv indigoblau (BOU., WAHL, *Bl.* [3] **33**, 561).

$NaC_6H_8O_4N + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (BOU., WAHL, *Bl.* [3] **33**, 560).

α-Acetoximino-acetessigsäure-äthylester, α-[Acetylisonitroso]-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf die Lösung von Acetessigester in Essigsäureanhydrid, neben Diketobuttersäureester (WAHL, *Bl.* [3] **33**, 486). Durch einstündiges Erhitzen von Isonitrosoacetessigester mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (W.). — Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Kp_{20}: 145°. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Löslich in Alkalien unter Zerfall in Alkalicyanid, -acetat und -carbonat. Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung α-Acetoximino-acetessigester-phenylhydrazon (Syst. No. 2049).

α.β-Dioximino-buttersäure-äthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. α.β-Dioxo-buttersäure-äthylester in wäßr. Lösung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **140**, 438; *Bl.* [3] **33**, 552; *B.* **38**, 926). Entsteht neben 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf reinen Isonitrosoacetessigester (B., W., *C. r.* **140**, 439; *Bl.* [3] **33**, 553; *B.* **38**, 928; vgl. CERESOLE, KÖCKERT, *B.* **17**, 821; NUSSBERGER, *B.* **25**, 2152). Entsteht neben 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) aus α.α-Dibrom-acetessigester und Hydroxylamin (EPPRECHT, *A.* **278**, 86). — Farblose Prismen (aus Äther + Petroläther). Schmilzt im Quecksilberbad bei 160—162° unter Zersetzung (B., W.). — Geht bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung z. T. in 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) über (B., W.). Gibt mit konz. Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° erhitzt α.β-Dioximino-buttersäure-amid, Methylglyoxim, Methylfurazancarbonsäureamid (Syst. No. 4585), 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) und eine nach Essigsäure riechende Säure (ERBSTEIN, *Ar.* **236**, 150). Bildet bei der Einw. von Acetylchlorid sowie bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in der Kälte ein Monoacetylderivat, während bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in der Hitze ein Diacetylderivat entsteht (B., W.). — $Ni(C_6H_9O_4N_2)_2$. Braunviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 202,5—203,5°. Sublimierbar. 100 g Benzol lösen bei 25° 1,256 g (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* **46**, 151).

Monoacetylderivat des α.β-Dioximino-buttersäure-äthylesters $C_8H_{12}O_5N_2$ = $CH_3 \cdot C_2(:N \cdot OH)(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid oder von kaltem Essigsäureanhydrid auf α.β-Dioximino-buttersäure-äthylester (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **140**, 440; *Bl.* [3] **33**, 557; *B.* **38**, 930). — F: 149°.

Diacetylderivat des α.β-Dioximino-buttersäure-äthylesters $C_{10}H_{14}O_6N_2$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf α.β-Dioximino-buttersäure-äthylester oder dessen Monoacetylderivat bei Wasserbadtemperatur (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **140**, 440; *Bl.* [3] **33**, 556; *B.* **38**, 929; vgl. NUSSBERGER, *B.* **25**, 2154). — Prismen. F: 53—54° (B., W.). Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser (N.). — Beim Kochen mit Sodalösung entsteht 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) (N.).

Acetessigester-[α-oximino-acetessigester]-azin, Acetessigester-isonitrosoacetessigester-azin $C_{12}H_{19}O_5N_3$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. WOLFF, *B.* **37**, 2829. — *Darst.* Man fügt zu 13 g Acetessigester 3,45 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser, alsdann die zur völligen Lösung des Esters erforderliche Menge 20%iger Natronlauge, darauf bis zum Verschwinden der Gelbfärbung 10%ige Salzsäure, ferner noch 50 ccm Normalsalzsäure und nach 1 Stunde die kalt gesättigte Lösung von 6,5 g schwefelsaurem Hydrazin; als Nebenprodukt entsteht Isonitrosoacetessigesterazin, das durch seine Unlöslichkeit in siedendem Benzol abgetrennt werden kann (BETTI, *G.* **34** I, 208). — Gelbliche Täfelchen (aus wäßr. Alkohol). F: 140° (Zers.) (B.). Löslich in siedendem Benzol (B.). — Liefert mit siedender verdünnter Salzsäure 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) (B.).

Bis-[α-oximino-acetessigester]-azin, Azin des Isonitrosoacetessigesters $C_{12}H_{18}O_6N_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. WOLFF, *B.* **37**, 2828. — *B.* Aus Isonitrosoacetessigester, schwefelsaurem Hydrazin und Soda in Wasser (W.). Aus dem Azin des Acetessigesters durch Natriumnitrit, Essigsäure und Salzsäure (W.). — *Darst.* Man versetzt 13 g Acetessigester mit etwas Wasser, fügt 100 ccm n-Natronlauge hinzu und darauf die konz. Lösung von 6,9 g $NaNO_2$; dann tropft man 200 ccm n-Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, läßt 12 Stunden stehen und versetzt alsdann mit der gesättigten Lösung von 6,5 g schwefelsaurem Hydrazin (BETTI, *G.* **32** II, 147). — Gelbe Täfelchen (aus siedendem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 194° (W.), 197° (B., *G.* **32** II, 148). Unlöslich in Benzol, fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol (B., *G.* **32** II, 148). Leicht löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar (B., *G.* **32** II, 149; W.). — Wird durch Zink und Essigsäure in α-Amino-acetessigester übergeführt (B., *G.* **34** I, 192). Wird durch Mineralsäuren in 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) verwandelt (B., *G.* **34** I, 179; W.). Liefert ein Monoacetylderivat (s. u.) und ein Dibenzoylderivat (Syst. No. 929) (B., *G.* **34** I, 191, 192). — $Na_2C_{12}H_{16}O_6N_4$. Gelblicher krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol + Äther) (B., *G.* **32** II, 149).

Monoacetylderivat $C_{14}H_{20}O_7N_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isonitrosoacetessigester-azin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BETTI, *G.* **34** I, 192). — Gelbe Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 140°.

β-Nitrosimino-α-oximino-buttersäure-äthylester, β-Nitrosimino-α-isonitrosobuttersäure-äthylester $C_6H_9O_4N_3$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NO) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. H. EULER, A. EULER, *B.* **37**, 47. — *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen der absolut-ätherischen Lösung des β-Amino-crotonsäure-äthylesters mit Amylnitrit auf dem Wasserbade (H. EULER, A. EULER, *B.* **36**, 4250, 4366). — Bräunliches zersetzliches Öl; nicht rein erhalten. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Dioxymethyltriazolincarbonsäureester $\begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{——} & CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ N \cdot N(OH) \cdot N \cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 3898) (H. E., A. E., *B.* **36**, 4254; **37**, 49). Salpetersäure oder rauchende Bromwasserstoffsäure erzeugen eine Verbindung $C_6H_8O_4N_2$ (S. 747) (H. E., A. E., *B.* **36**, 4252, 4366; **37**, 48). Beim Erwärmen mit wäßr. salpetriger Säure entsteht α-Isonitroso-acetessigester (H. E., A. E., *B.* **36**, 4252; **37**, 47). Schwefelsäure spaltet unter Bildung von nitrosen Gasen, Kohlendioxyd und Essigsäure (H. E., A. E., *B.* **36**, 4251). — Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion (H. E., A. E., *B.* **36**, 4250). — $NH_4C_6H_8O_4N_3$. Schuppen (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Elektrisches Leitvermögen: H. E., A. E., *B.* **36**, 4250. — $KC_6H_8O_4N_3 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Verliert bei 90° sein Krystallwasser. Explodiert bei 233°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H. E., A. E., *B.* **36**, 4251). — $K_2C_6H_7O_4N_3$. Nadeln. Explodiert bei 232°. Sehr leicht löslich in Wasser (H. E., A. E., *B.* **36**, 4251). — $BaC_6H_7O_4N_3$. Krystallinisches Pulver, unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln (H. E., A. E., *B.* **36**, 4252). — $Zn(C_6H_8O_4N_3)_2$. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (H. E., A. E., *B.* **36**, 4252).

Verbindung $C_6H_8O_4N_2$. Zur Konstitution vgl. H. EULER, A. EULER, *B.* **37**, 48. — *B.* Aus dem Ammoniumsalz des β-Nitrosimino-α-isonitroso-buttersäureäthylesters durch Salpetersäure oder rauchende Bromwasserstoffsäure (H. E., A. E., *B.* **36**, 4252, 4366). — Farblose Nadeln. F: 90°; leicht löslich in Alkohol und Äther (H. E., A. E., *B.* **36**, 4253).

αβ-Dioxo-buttersäure-isobutylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Dämpfen in die Lösung von Acetessigsäureisobutylester in Essigsäureanhydrid (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **138**, 1222; *Bl.* [3] **33**, 480). — Orangegelbe Flüssigkeit. Kp_{18}: 96—100°. Bildet mit Wasser ein festes Hydrat $C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ [weiße Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 115—120° (Quecksilberbad)].

Disemicarbazon des αβ-Dioxo-buttersäure-isobutylesters $C_{10}H_{18}O_4N_6 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Semicarbazid auf 1 Mol.-Gew. α.β-Dioxo-buttersäure-isobutylester in Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **138**, 1222; *Bl.* [3] **33**, 481). — Weiße Krystallkörner. F: 254° bis 255°. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Butandioxim-(2.3)-amid-(1), α.β-Dioximino-buttersäure-amid, α.β-Diisonitroso-buttersäure-amid, Methyl-glyoximcarbonsäureamid $C_4H_7O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben vielen anderen Produkten beim Erhitzen von α.β-Dioximino-buttersäureester mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (ERBSTEIN, *Ar.* **236**, 151). — Farblose Prismen oder Tafeln. Zersetzt sich bei 183°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und in heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt mit siedender Natronlauge α-Oximino-propionsäure und 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5).

β-Nitrosimino-α-oximino-buttersäure-nitril $C_4H_4O_2N_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot NO)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Diacetonitril $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ und Amylnitrit in Äther (LUBLIN, *B.* **37**, 3469; *J. pr.* [2] **74**, 529). — $NH_4C_4H_3O_2N_4$. Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 122° unter Zersetzung.

2. ***Butanon-(2)-al-(4)-säure-(1)*** bezw. ***Buten-(2)-ol-(2)-al-(4)-säure-(1)*** $C_4H_4O_4 = OHC\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $OHC\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$.

Mucooxychlorsäure $C_4H_3O_4Cl = OHC\cdot CCl:C(OH)\cdot CO_2H$ (?) und **Mucooxybromsäure** $C_4H_3O_4Br = OHC\cdot CBr:C(OH)\cdot CO_2H$ (?) s. S. 877.

3. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. ***Pentandion-(2.4)-säure-(1), α.γ-Dioxo-butan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-n-valeriansäure, α.γ-Diketo-n-valeriansäure, Acetylbrenztraubensäure, Acetonylglyoxylsäure, Acetonoxalsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formeln. *B.* Eine Lösung der Säure wurde erhalten durch Behandeln der Natriumverbindung ihres Äthylesters mit Normalalkali und nachfolgenden Zusatz von rauchender Salzsäure (THEOBALD; vgl. CLAISEN, *B.* **22**, 3271; CLAI., ROOSEN, *A.* **278**, 279).

Acetylbrenztraubensäure-methylester $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. Wahrscheinlich enolisiert (vgl. PERKIN, *Soc.* **61**, 822; DRUDE, *B.* **30**, 955). — F: 63—64°; D_{60}^{60}: 1,1589; D_{70}^{70}: 1,1536; D_{80}^{80}: 1,1489; D_{90}^{90}: 1,1450; D_{100}^{100}: 1,1432 (P., *Soc.* **61**, 853). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **61**, 853. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: D., *Ph. Ch.* **23**, 311; vgl. *B.* **30**, 955.

Acetylbrenztraubensäure-äthylester, Acetonoxalester $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Wahrscheinlich enolisiert (vgl. PERKIN, *Soc.* **61**, 821, 822; BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 203; DRUDE, *B.* **30**, 955; MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 50). — *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus Aceton und Oxalester in die abgekühlte Lösung von 1 Tl. Natrium in 20 Tln. absolutem Alkohol; das abgeschiedene Natriumsalz wird mit verdünnter Säure zerlegt (CLAISEN, STYLOS, *B.* **20**, 2189; Höchster Farbw., D. R. P. 43 847; *Frdl.* **1**, 218; **1**, 597; CLARK, *C.* **1908 I**, 1379).

Krystallinisch. F: 18° (CLAISEN, STYLOS, *B.* **20**, 2189). Kp: 213—215°; Kp_{40-41}: 134° bis 135° (CLAI., ST.); Kp_{19}: 113—116° (PERKIN, *Soc.* **61**, 853); Kp_{16-17}: 111—112° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 128). D^{21}: 1,124 (CLAI., ST.); D_4^{20}: 1,1251; $D^{17,6}$: 1,1275 (B., *J. pr.* [2] **50**, 140, 141); D_4^{17}: 1,12879; D_4^{100}: 1,04109; D_{15}^{15}: 1,1318; D_{25}^{25}: 1,1239; D_{50}^{50}: 1,1079; D_{75}^{75}: 1,0952; D_{100}^{100}: 1,0860 (P.). n_α^{17}: 1,470244; n_D^{17}: 1,475699; n_β^{17}: 1,490047; n_α^{100}: 1,430845; n_D^{100}: 1,435508; n_β^{100}: 1,448699 (P.); $n_\beta^{22,1}$: 1,4892 (GLADSTONE bei PERKIN, *Soc.* **61**, 854); $n_\alpha^{17,6}$: 1,46976; $n_D^{17,6}$: 1,47498; $n_\gamma^{17,6}$: 1,50054 (B.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL., P.; B. Magnetisches Drehungsvermögen: P. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Elektrische Absorption: D., *B.* **30**, 955; *Ph. Ch.* **23**, 311.

Acetonoxalester wird durch Behandlung seiner Natriumverbindung mit Normalalkali verseift (THEOBALD; vgl. CLAISEN, *B.* **22**, 3271; CLAI., ROOSEN, *A.* **278**, 279). Unter gewissen anderen Bedingungen, z. B. durch Schütteln von Natrium-Acetonoxalester mit Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1896) wird Übergang in die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 322) bewirkt (CLAI., STYLOS, *B.* **20**, 2190; CLAI., *B.* **22**, 3271, 3272). Acetonoxalester läßt sich durch Hydroxylamin je nach den Bedingungen in die Methylisoxazolcarbonsäure $\underset{O\text{———}N}{CH_3\cdot C{=}CH{-}C\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 4305) oder in die Methylisoxazolcarbonsäure $\underset{O\text{———}N}{HO_2C\cdot C{=}CH{-}C\cdot CH_3}$ überführen (CLAI., *B.* **24**, 3908; **42**, 60; Privatmitt.). Durch sukzessive Verseifung und Behandlung mit Hydrazin wird 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3643) erhalten (KNORR, *A.* **279**, 217; D. R. P. 74619; *Frdl.* **3**, 938). Durch sukzessive Verseifung und Behandlung mit Phenylhydrazin erhält man 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3643) und etwas 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (CLAI., ROO., *A.* **278**, 279, 288). Acetonoxalester gibt beim Erhitzen mit Chloral auf 100° das Chloralid $CH_3\cdot CO\cdot CH{:}C\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CCl_3$ (mit Ringschluß über O) (Syst. No. 2760) (R. SCHIFF, *B.* **31**, 1305). Liefert beim Stehen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin die Verbindung $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot CH\text{——}CO\\ C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2494), in Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoff die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH\text{——}CO\\ C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2499) (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1239, 1240). Beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen Acetonoxalester und Benzalanilin entsteht die Verbindung $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot CH\text{————}CO\\ C_6H_5\cdot CH{-}N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3237) (R. SCH., GIGLI, *B.* **31**, 1307). Acetonoxalester liefert bei Behandlung mit Orthoameisensäureester und Alkohol in Gegenwart von Ammoniumchlorid α-Äthoxy-β-acetyl-acrylsäure-äthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH{:}C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 318) (CLAI., *B.* **40**, 3908). Bei Einw. von salzsaurem Formiminoäther und Alkohol erhält man das Diäthylacetal des Acetonoxalesters (s. u.) (CLAI., *B.* **40**, 3909). Durch Kondensation von Natrium-Acetonoxalester mit Oxalester durch alkoholisches Natriumäthylat entsteht Acetondioxalsäure-diäthylester $CO(CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 860) (CLAI., *B.* **24**, 116; D. R. P. 57648; *Frdl.* **3**, 12). Verhalten von Acetonoxalester gegen tertiäre Amine: MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 50. — Acetonoxalester färbt sich beim Kochen mit Eisessig und etwas festem Natriumacetat blauviolett (CLAI., ST., *B.* **21**, 1141; vgl. auch CLAI., *B.* **24**, 128). Wird durch Eisenchlorid tief dunkelrot gefärbt (CLAI., ST., *B.* **20**, 2189). Colorimetrische Anwendung dieser Reaktion: CLARK, *C.* **1908 I**, 1379.

$Cu(C_7H_9O_4)_2$. Hellgrüne Nädelchen (CLAI., ST., *B.* **21**, 1141). F: 207—208° (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 51).

α.α-Diäthoxy-γ-oxo-n-valeriansäure-äthylester, Acetylbrenztraubensäure-äthylester-diäthylacetal, Acetonoxalesterdiäthylacetal $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetonoxalester bei der Einw. von salzsaurem Formiminoäther und Alkohol (CLAISEN, *B.* **40**, 3909). — Siedet fast unzersetzt bei 252—254°.

2. ***Pentandion-(3.4)-säure-(1), β.γ-Dioxo-butan-α-carbonsäure, β.γ-Dioxo-n-valeriansäure, β.γ-Diketo-n-valeriansäure, Diacetylcarbonsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet in die Chloroformlösung der β-Benzal-lävulinsäure Ozon ein und zersetzt das hierbei erhaltene Ozonid mit Wasser (HARRIES, KIRCHER, *B.* **40**, 1651). — Gelbliches dickes Öl. — Gibt ein in Wasser schwer lösliches Semicarbazid-Derivat vom Schmelzpunkt 240°. — $Cu(C_5H_5O_4)_2$. Schwer lösliches grünes Pulver.

Pentanon-(4)-oxim-(3)-säure-(1), γ-Oxo-β-oximino-n-valeriansäure, β-Isonitrosolävulinsäure $C_5H_7O_4N = CH_3\cdot CO\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 5 g Acetbernsteinsäurediäthylester mit 5 g Ätzkali und 100 g Wasser 12 Stunden kalt stehen, fügt dann 2 g Natriumnitrit (gelöst in 50 g Wasser) hinzu, säuert bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure eben an und schüttelt sofort und wiederholt mit Äther aus (THAL, *B.* **25**, 1718). — Nadeln (aus absolutem Äther). Schmilzt bei 119° unter Zerfall in Diacetyl-monoxim und Kohlendioxyd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb. — Zersetzt Carbonate. Geht bei längerem Stehen in eine schwarze ätherunlösliche Masse über. Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Diacetyl. Durch längeres Stehenlassen der wäßr. Lösung der β-Isonitroso-lävulinsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und nachfolgendes monatelanges Stehenlassen des

mittels Äthers isolierten zerfließlichen Reaktionsproduktes über Ätzkali erhält man eine Verbindung $C_5H_8O_3N_2$ [Blättchen (aus Chloroform). F: 85°]. — $Ba(C_5H_6O_4N)_2+3H_2O$ (im Vakuum getrocknet).

Diacetylcarbonsäure-äthylester $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung von Diacetylcarbonsäure (HARRIES, KIRCHER, *B.* **40**, 1651). — Öl. Kp_{10}: 79° bis 80,5°. D^{20}: 1,0498. Riecht wie Acetessigester. — Gibt ein Phenylhydrazin-Derivat, das aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 115° schmelzenden Prismen krystallisiert.

3. ***Pentanon-(4)-al-(5)-säure-(1), γ.δ-Dioxo-butan-α-carbonsäure, γ.δ-Dioxo-n-valeriansäure, β-Glyoxyl-propionsäure*** $C_5H_6O_4$ = $OHC\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Diacetyl bei 5—6-stündigem Kochen von 20 g β.δ-Dibrom-lävulinsäure (S. 677) mit 200 g Wasser (WOLFF, *A.* **260**, 89). — Dickes Öl, das im Exsiccator zu einem Firnis erstarrt (Wo.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in den übrigen Solvenzien (Wo.). — Reduziert leicht FEHLINGsche Lösung (Wo.). Wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Bernsteinsäure oxydiert (Wo.). Liefert mit NH_3 und Formaldehyd die β-Imidazolyl-propionsäure $\begin{matrix} HC=\!=\!=C-CH_2 \\ HN\cdot CH:N \quad CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 3643) (KNOOP, WINDAUS, *B. Ph. P.* 7, 147).

Pentandioxim-(4.5)-säure-(1), γ.δ-Dioximino-n-valeriansäure, γ.δ-Diisonitroso-n-valeriansäure $C_5H_8O_4N_2 = HO\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Glyoxylpropionsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (WOLFF, *A.* **260**, 93). — Glänzende Prismen (aus Wasser). F: 136°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat entstehen Bernsteinsäure, Blausäure und Salpetersäure. Wird von konz. Schwefelsäure bei 70° in Furazanpropionsäure $\begin{matrix} HC-\!\!-C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 4585) übergeführt. — $Ba(C_5H_7O_4N_2)_2+3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. Wird bei 110° wasserfrei.

4. ***2-Methylal-butanon-(3)-säure-(1), α.γ-Dioxo-butan-β-carbonsäure, α-Formyl-acetessigsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formeln.

α-Formyl-acetessigsäure-methylester bezw α-Oxymethylen-acetessigsäure-methylester $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man zersetzt α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester (S. 878) durch wäßrige Kupferacetatlösung, analog wie bei der Darstellung von α-Oxymethylen-acetessigsäure-äthylester (s. u.) (CLAISEN, *A.* **297**, 21). — Farbloses Öl. Kp_{57}: 110°; Kp_{750}: 185°. D^{15}: 1,186. — $Cu(C_6H_7O_4)_2$. Kornblumenblaue Blättchen (aus heißem 80%igem Methylalkohol). F: 207—208°.

α-Iminomethyl-acetessigsäure-methylester bezw. α-Aminomethylen-acetessigsäure-methylester $C_6H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH:NH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester und methylalkoholischem Ammoniak (CLAISEN, *A.* **297**, 31). — Glänzende Nadeln (aus heißem Benzol). F: 109°.

α-Formyl-acetessigsäure-äthylester bezw. α-Oxymethylen-acetessigsäure-äthylester, Oxymethylenacetessigester $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester durch Schütteln mit Wasser, oder rascher mit Sodalösung (CLAISEN, *A.* **297**, 20; D. R. P. 77354; *B.* **28** Ref., 82). Aus α-Aminomethylen-acetessigsäure-äthylester durch Einw. von kaltem alkoholischem Kali (CL., *A.* **297**, 30). — *Darst.* Man zersetzt α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester durch Schütteln mit überschüssiger konz. wäßr. Kupferacetatlösung und zerlegt das gebildete Kupfersalz des Oxymethylenacetessigesters in Äther mit verdünnter Schwefelsäure (CL., *A.* **297**, 20). — Farbloses Öl. Kp_{21}: 95°; Kp_{33}: 106°; Kp_{750}: 200°; D^{15}: 1,141; 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,6 g (CL., *A.* **297**, 21). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Elektrische Absorption: DR., *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 954. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 3,7°: $3,0 \times 10^{-5}$ (HOLLEMANN, *A.* **297**, 23). Besitzt stark saure Natur, rötet Lackmus, löst sich in Alkalicarbonaten leicht, in Kaliumacetat bei einigem Schütteln (CL., *A.* **297**, 22). — Gibt durch Oxydation mit Silberoxyd Acetessigester und Kohlendioxyd (CL., *A.* **297**, 28). Spaltet sich beim Kochen der Lösung in n-Natronlauge in Acetessigester und ameisensaures Salz; beim Erwärmen mit Wasser entstehen außerdem Kohlendioxyd, Alkohol und Oxymethylenaceton, welches sich zu 1.3.5-Triacetyl-benzol $C_6H_3(CO\cdot CH_3)_3$ kondensiert (CL., *A.* **297**, 26). Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Äthyljodid auf 100° oder beim Kochen des

freien Esters mit Orthoameisensäureäthylester entsteht α-Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester (CL., *A.* **297**, 28). Oxymethylenacetessigester liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol unter Kühlung das Phenylhydrazon $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049), während man bei Abwesenheit eines Lösungsmittels und ohne Kühlung den Methylphenylpyrazolcarbonsäureäthylester $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix}C(CH_3):C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ N=\!=\!=CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3643) erhält (CL., *A.* **295**, 311). — Ferrichlorid erzeugt in alkoholischer Lösung dunkelgelbrote bis blutrote Färbung (CL., *A.* **297**, 21). — Salze: CLAISEN, *A.* **297**, 23. $NH_4C_7H_9O_4$. Nädelchen. F: 104—105°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Äther. — $KC_7H_9O_4$. Warzen (aus heißem Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_7H_9O_4)_2$. Kornblumenblaue Prismen oder Täfelchen (aus heißem Alkohol, Benzol und Chloroform). Unlöslich in kaltem Wasser. — $AgC_7H_9O_4$. Nädelchen (aus heißem Wasser). — $Ba(C_7H_9O_4)_2$. Prismenbüschel (aus Wasser).

α-Iminomethyl-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-Aminomethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthoxymethylen-acetessigester und absolut-alkoholischem Ammoniak in der Kälte (CLAISEN, *A.* **297**, 29). — Monokline (?) (DANNENBERG, *A.* **297**, 30; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 403) Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Prismen (aus Essigester + Ligroin). F: 55°. Kp_{15}: 176—179°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; fast unlöslich in kaltem Ligroin. Löst sich in kaltem Wasser leicht auf, scheidet sich aber nach einiger Zeit aus der Lösung wieder ab. — Geht durch Einw. von kaltem alkoholischem Kali in Oxymethylenacetessigester über. — $KC_7H_{10}O_3N$. — $Cu(C_7H_{10}O_3N)_2$. Dunkelamethystfarbene Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 195—198° (Zers.).

α-[Acetiminomethyl]-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-[Acetaminomethylen]-acetessigsäure-äthylester** $C_9H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthoxymethylen-acetessigester und Acetamid bei 100—140° (10—20 Minuten) (CLAISEN, *A.* **297**, 32). — Nadeln (aus heißem Äther + Ligroin). F: 88°.

α-[Carbaminyliminomethyl]-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-[Carbaminylaminomethylen]-acetessigsäure-äthylester, α-[Ureidomethylen]-acetessigsäure-äthylester** $C_8H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH:N \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthoxymethylen-acetessigester und Harnstoff bei 140° (CLAISEN, *A.* **297**, 33). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 191—192°.

4. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. ***Hexandion-(2.3)-säure-(1), α.β-Dioxo-pentan-α-carbonsäure, α.β-Dioxo-n-capronsäure, α.β-Diketo-n-capronsäure, Butyrylglyoxylsäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$.

Hexanon-(3)-oxim-(2)-säure-(1)-äthylester, β-Oxo-α-oximino-n-capronsäure-äthylester, α-Isonitroso-butyrylessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Butyrylmalonsäurediäthylester mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (LANG, *B.* **20**, 1328). — Flüssig.

2. ***Hexandion-(2.4)-säure-(1), α.γ-Dioxo-pentan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-n-capronsäure, α.γ-Diketo-n-capronsäure, Propionylbrenztraubensäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Äthylesters (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 120° (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1333). — Krystalle (aus siedendem Wasser oder Essigester) mit $1H_2O$, das im Vakuum über Schwefelsäure entweicht. Schmilzt wasserhaltig bei 63—65°, wasserfrei bei 83,5°. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Die stark sauer reagierende wäßr. Lösung färbt sich mit Ferrichlorid dunkelrot.

Propionylbrenztraubensäure-äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylketon und Oxalester in absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1333). — Gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von charakteristischem anhaftendem Geruch. $Kp_{0,6}$: 73—78°. Färbt sich mit Ferrichlorid tiefdunkelrot. Gibt ein gut krystallisierendes schwer lösliches Kupfersalz.

Verbindung mit Natriumdisulfit $C_8H_{12}O_4 + NaHSO_3$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 138° (D., S., M.).

3. ***Hexandion-(3.5)-säure-(1), β.δ-Dioxo-pentan-α-carbonsäure, β.δ-Dioxo-n-capronsäure, β.δ-Diketo-n-capronsäure, γ-Acetyl-acetessigsäure, Triacetsäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triacetsäure-lacton $C_6H_6O_3 = CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} CH-CO \\ O——CO \end{matrix} \gtrless CH_2$ s. Syst. No. 2476.

Hexanon-(5 oder 3)-oxim-(3 oder 5)-säure-(1), δ-oder β-Oxo-(β-oder δ)-oximino-n-capronsäure, Triacetsäure-monoxim $C_6H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stündigem Stehen von Triacetsäure-lacton mit Hydroxylaminlösung (Collie, *Soc.* **59**, 614). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 230—231° (korr.).

Triacetsäure-äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triacetsäure-lacton beim Erhitzen mit völlig reinem, wasserfreiem Alkohol im Rohr auf 100—110° (Sproxton, *Soc.* **89**, 1187). — Hellgelbes Öl von acetessigesterartigem Geruch. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (Spr.) Absorptionsspektrum: Baly, Collie, Watson, *Soc.* **95**, 151. Spaltet beim Erhitzen CO_2 und Alkohol ab (Spr.). — Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ Tiefrotfärbung (Spr.). — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2$. Hellblaue Nädelchen. F: 183—184° (Zers.) (Spr.).

x-Brom-triacetsäure $C_6H_7O_4Br$. *B.* Das Bariumsalz entsteht durch Einw. von Barytwasser auf Brom-triacetsäure-lacton (Syst. No. 2476) (Collie, *Soc.* **59**, 612; vgl. Tamburello, *C.* **1905** I. 348) — $AgC_6H_6O_4Br$ Haarfeine Nadeln (C.). — $Ba(C_6H_6O_4Br)_2 + H_2O$. Nadeln. Wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei und geht bei 130° in das Bariumsalz des Brom-triacetsäure-lactons $Ba(C_6H_4O_3Br)_2$ über (C.).

4. ***Hexandion-(4.5)-säure-(1), γ.δ-Dioxo-pentan-α-carbonsäure, γ.δ-Dioxo-n-capronsäure, γ.δ-Diketo-n-capronsäure, γ-Oxo-γ-acetyl-buttersäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Hexanon-(5)-oxim-(4)-säure-(1), δ-Oxo-γ-oximino-n-capronsäure, γ-Oximino-γ-acetyl-buttersäure $C_6H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt 5 g α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester mit einer Lösung von 5 g KOH in 100 g Wasser, läßt 12 Stunden stehen, fügt 2,5 g $NaNO_2$, gelöst in 60 g Wasser, hinzu, säuert unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an, macht nochmals alkalisch, säuert wieder an und extrahiert mit Äther (Baldracco, *J. pr.* [2] **49**, 197). — Große chloroformhaltige, an der Luft rasch verwitternde Prismen (aus $CHCl_3$). F: 97—97,5°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — $Ba(C_6H_8O_4N)_2 + 3H_2O$. Große Prismen.

Hexandioxim-(4.5)-säure-(1), γ.δ-Dioximino-n-capronsäure, γ.δ-Diisonitroso-n-capronsäure $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Hexanon-(5)-oxim-(4)-säure-(1) und Hydroxylamin (Baldracco, *J. pr.* [2] **49**, 199). — Prismen (aus Wasser). F: 180,5°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther.

5. ***3-Methylsäure-pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-pentan-γ-carbonsäure, β-Oxo-α-acetyl-buttersäure, Diacetylessigsäure, Diacetessigsäure*** $C_6H_8O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formeln.

Diacetessigsäure-methylester $C_7H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Acetessigsäure-methylester und Acetylchlorid in Äther, wie bei dem Äthylester (s. u.) (Claisen, Zedel, *A.* **277**, 175). Durch Erwärmen von O-Acetyl-acetessigsäure-methylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 372) mit Kaliumcarbonat in Essigester bei Gegenwart von etwas Acetessigsäuremethylester (Cl., Haase, *B.* **33**, 3781). — Krystalle. F: 22—23°; Kp: 196—198°; Kp_{20}: 101—102°; D^{15}: 1,151 (Cl., Z.). — $Cu(C_7H_9O_4)_2$. Blaue Nadeln (aus Methylalkohol). F: 226—227° (Cl., H.; vgl. Cl., Z.).

Diacetessigsäure-äthylester, Diacetessigester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Zink auf Acetanhydrid und Bromessigsäureäthylester in absolutem Äther (Luniak, *B.* **42**, 4808). In geringer Menge neben viel Acetylaceton-O-carbonsäureester $CH_3 \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 8, Z 27 v o.) bei der Einw. von Chlorameisensäureester auf Acetylaceton-Natrium (Claisen, Zedel, *A.* **277**, 181). Entsteht in sehr kleinen Mengen durch 3-stündiges Erhitzen von völlig wasserfreiem O-Acetyl-acetessigester auf 240° (W. Wislicenus, Koerber, *B.* **34**, 3768; Wis., *B.* **38**, 546). Entsteht durch 4-stündiges Erwärmen von O-Acetyl-acetessigester mit Kaliumcarbonat und etwas Acetessigester in Essigester (Claisen, Haase, *B.* **33**, 3780), sowie durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von festem Natracetessigester und O-Acetyl-acetessigester (Cl., Haa., *B.* **33**, 3782). Aus Natracetessigester und Acetylchlorid in Äther (James, *A.* **226**, 211; Elion, *R.* **3**, 250; Michael, *B.* **38**, 2088). Entsteht neben Essigester, Acetessigester und dem Salze $Al(C_8H_{11}O_4)_3$ (S. 752) beim Eintragen der Verbindung $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CCl_2 \cdot O \cdot AlCl_2$ (S. 752) in kalt gehaltenen Alkohol (Combes, *A. ch.* [6] **12**, 255; Gustavson, *J. pr.* [2] **37**, 109). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 65 g Acetessigester in dem gleichen Volumen Äther mit 9 g Natrium, trägt das Ganze allmählich in ein auf 0° abgekühltes Gemisch aus 60 g Acetylchlorid und 100 g Äther ein, kocht ¼ Stunde und versetzt nach dem Erkalten mit Eiswasser; man destilliert aus der ätherischen

Schicht nach dem Trocknen den Äther ab, schüttelt den öligen Rückstand mit konz. Kupferacetatlösung, saugt das sich abscheidende Kupfersalz scharf ab, wäscht es mit Wasser und zerlegt es noch feucht unter Zusatz von Äther durch 20%ige Schwefelsäure (CL., Z., *A.* **277**, 171).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 209—211° (CL., Z., *A.* **277**, 172); Kp_{50}: 122—124° (NEF, *A.* **266**, 102); Kp_{30}: 124° (MICHAEL, HIBBERT, *B.* **40**, 4384); Kp_{16}: 103—104° (CL., Z.). D^{15}: 1,101 (ELION, *R.* **3**, 253), 1,104 (CL., Z.); D_4^4: 1,1073, D_{15}^{15}: 1,0967, D_{25}^{25}: 1,0889, D_{50}^{50}: 1,0724, D_{100}^{100}: 1,0499 (PERKIN, *Soc.* **61**, 856). Schwer löslich in Wasser (JAMES, *A.* **226**, 212; E.); leicht in Alkohol, Äther, Benzol (J.). $n_\alpha^{17,6}$: 1,461759; $n_D^{17,6}$: 1,466017; $n_\beta^{17,6}$: 1,476844; $n_\alpha^{99,8}$: 1,423412; $n_D^{99,8}$: 1,427286; $n_\beta^{99,8}$: 1,437025 (PE.); $n_\beta^{22,8}$: 1,4761 (GLADSTONE bei PERKIN, *Soc.* **61**, 858). Molekularrefraktion und Molekulardispersion: PE.; GL. Molekulare Verbrennungswärme: 972,4 Cal. bei konstantem Druck, 971,9 Cal. bei konstantem Volumen (GUINCHANT, *C. r.* **121**, 356). Magnetisches Drehungsvermögen: PE. — Ziemlich starke Säure; treibt Essigsäure aus (J.).

Diacetessigester wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in Essigsäure und Acetessigester gespalten (CL., Z., *A.* **277**, 175); dieselbe Spaltung wird durch siedendes Wasser (E., *R.* **3**, 256) und langsam auch schon durch kaltes Wasser (J., *A.* **226**, 215) bewirkt. Durch Einw. von rauchender Salpetersäure entsteht Furoxandicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 4645) (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* **132**, 1570; vgl. WIELAND, SEMPER, GMELIN, *A.* **367**, 53). Hydroxylamin liefert 3.5-Dimethyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester $\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\;\; N\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 4305) (HORI, vgl. CL., Z., *A.* **277**, 173). Hydrazinhydrat erzeugt 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) (ROSENGARTEN, *A.* **279**, 239). — Diacetessigester gibt bei sukzessiver Einw. von Natriumäthylat und von Alkyljodiden Alkylacetessigester (J.; E.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Diacetessigesters in Äther mit Acetylchlorid findet nur Rückbildung von Diacetessigester statt (E.). Mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin entsteht aus Diacetessigester das O-Acetyl-Derivat $CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)$: $C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 318) (CL., HAASE, *B.* **33**, 1245). Diacetessigester gibt mit Resorcin in konz. Schwefelsäure bei 0° β-Methyl-umbelliferon (Syst. No. 2511) (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 356). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat Benzolazoacetessigester (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 919).

Mit Eisenchloridlösung entsteht eine etwas gelbstichige dunkelblutrote Färbung (E.; CL., Z.).

Additionelle Verbindungen und Salze des Diacetessigesters. $C_8H_{12}O_4 + NH_3$. Ist nur bei ca. —5° relativ beständig. Löst sich bei 0° in ca. 380 Tln. Toluol oder Äther (MICHAEL, HIBBERT, *B.* **40**, 4384). — $NaC_8H_{11}O_4$. *Darst.* Man mischt Diacetessigester mit Natriumäthylat in Alkohol und fällt dann mit trocknem Äther (ELION, *R.* **3**, 255; vgl. auch BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1046). Pulver. Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Wasser und Alkohol (E.). Die wäßr. Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Natriumacetat und Acetessigester (E.). — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. *B.* Durch Schütteln von Diacetessigester mit einer konz. Kupferacetatlösung (JAMES, *A.* **226**, 213). Himmelblauer krystallinischer Niederschlag. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und wird dann smalteblau (J.). F: 148° (J.), 151° (CLAISEN, ZEDEL, *A.* **277**, 172). Sehr wenig löslich in Wasser (J.). Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol mit blauer Farbe (J.). — $2Hg(C_8H_{11}O_4)_2 + HgCl_2$. *B.* Aus Quecksilber-Acetessigester und Acetylchlorid (NEF, *A.* **266**, 122). Triklin pinakoidale (MUTHMANN, *A.* **266**, 123; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 463) Krystalle (aus Äther). F: 105° (N.). — $Al(C_8H_{11}O_4)_3$. *B.* Neben freiem Diacetessigester und anderen Produkten beim Eintragen der Verbindung $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot AlCl_2$ (s. u.) in Alkohol unter Kühlung (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 255, 260; GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **37**, 109). Durch Schütteln von Diacetessigester mit einer konz. wäßr. Aluminiumacetatlösung (GU.). Blaßgelbe (GU.) Nadeln (aus Alkohol) (C.). F: 129—130° (C.). Sehr leicht löslich in heißem absolutem Alkohol (C.). Wird von kalten Mineralsäuren nicht verändert (C.). Durch Ammoniak wird Tonerde abgeschieden (C.). — $Ni(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Diacetessigester und Nickelsulfatammoniak (J., *A.* **226**, 215). Hellgrüner krystallinischer Niederschlag.

Verbindung $C_6H_7O_3Cl_4Al = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot AlCl_2$. Zur Konstitution vgl. GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **37**, 109. — *B.* Scheidet sich aus beim allmählichen Eintragen von 91 g $AlCl_3$ in 158 g Acetylchlorid, gelöst in 522 g Chloroform, bei ca. 50° (COMBES, *A. ch.* [6] **12**, 204). — Weiße Blättchen. — Höchst unbeständig an feuchter Luft; zersetzt sich ohne zu schmelzen oberhalb 100° (C., *A. ch.* [6] **12**, 205). Wird von Wasser heftig zerlegt unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Acetylaceton (C., *A. ch.* [6] **12**, 207). Alkohol wirkt lebhaft ein und erzeugt Essigester, Acetessigester, Diacetessigester und ein Aluminiumsalz des letzteren (C., *A. ch.* [6] **12**, 255; GU., *J. pr.* [2] **37**, 109).

Diacetessigsäurenitril, Diacetyl-cyan-methan, Cyan-acetylaceton $C_6H_7O_2N$ = $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CN$. *B.* Durch Lösen der Verbindung $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(:NH)\cdot CN$ (S. 827) in verdünnter Natronlauge (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2944). — Blätter (aus Wasser + Alkohol). F: 50°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien. — Ist eine starke Säure.

β-Imino-α-[chloracetyl]-buttersäure-äthylester bezw. β-Amino-α-[chloracetyl]-crotonsäure-äthylester $C_8H_{12}O_3NCl$ = $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf β-Amino-crotonsäure-äthylester in kaltem absolutem Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, *B.* **42**, 3916). Aus seinem N-Chloracetyl-Derivat (s. u.) durch 2%ige Natronlauge (B.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 127—128°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, sehr schwer in Petroläther, kaum in Wasser. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt die Verbindung

$CH_3\cdot C(NH_2):C\cdot CO-$
$\quad CO\cdot CH_2 \rangle O$ (Syst. No. 2490). Gibt bei Einw. von überschüssigem Chloracetylchlorid sein N-Chloracetyl-Derivat (s. u.).

β-[Chloracetimino]-α-[chloracetyl]-buttersäure-äthylester bezw. β-[Chloracetamino]-α-[chloracetyl]-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_4NCl_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von β-Amino-α-[chloracetyl]-crotonsäure-äthylester (s. o.) mit Chloracetylchlorid in Äther (BENARY, *B.* **42**, 3917). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 78°. Löslich in Alkohol, mäßig löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Durch 2%ige Natronlauge wird z. T. das N-Chloracetyl abgespalten unter Rückbildung von β-Amino-α-[chloracetyl]-crotonsäure-äthylester.

6. ***2.2-Dimethyl-butanon-(3)-al-(4)-säure-(1), γ.δ-Dioxo-β-methyl-butan-β-carbonsäure, α-Glyoxyl-isobuttersäure*** $C_6H_8O_4$ = $OHC\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der α-[Dioxyacetyl]-isobuttersäure (s. u.) bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Äthylalkohol unter Zugabe von Wasser oder beim Aufnehmen in Sodalösung und nachfolgendem Ansäuern (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **30**, 859). — Krystalle. F: 138° (C., K.). Schwer löslich in Äther; krystallisiert unverändert aus siedendem Eisessig oder Essigester (C., K.). — Wird beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser auf 60° unter Abspaltung von CO_2 in Isobutyrylformaldehyd übergeführt (C., K.; C., RUPPERT, *B.* **30**, 861). Reduziert Silberlösung oder $KMnO_4$-Lösung. Rötet durch SO_2 entfärbte Fuchsinlösung wieder (C. K.). Wird von Natronlauge in der Kälte in β.β-Dimethyl-äpfelsäure umgewandelt (C. R.).

2.2-Dimethyl-butanol-(4)-on-(3)-olid-(4.1), γ-Oxy-β-oxo-α.α-dimethyl-γ-butyrolacton, Lacton der γ.γ-Dioxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure, Lacton der α-[Dioxyacetyl]-isobuttersäure $C_6H_8O_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$. *B.* Man bromiert γ-Methoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester (S. 874) oder γ-Acetoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester und läßt auf die erhaltenen öligen Monobromderivate mehrere Wochen Wasser einwirken (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **30**, 857). Man bromiert das Lacton der γ-Oxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure (Syst. No. 2475) und behandelt das erhaltene ölige Monobromderivat längere Zeit mit Wasser (C., GAST, *B.* **31**, 2729). — Prismen. Schmilzt unter Entwicklung von CO_2 bei 168—169° (C., K.). — Wird bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Äthylalkohol unter Zugabe von Wasser oder durch Aufnehmen in Sodalösung und nachfolgendes Ansäuern in α-Glyoxyl-isobuttersäure (s. oben) umgelagert (C., K.).

γ-Acetoxy-β-oxo-α.α-dimethyl-γ-butyrolacton $C_8H_{10}O_5$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ s. Syst. No. 2528.

α-[Methoxy-acetoxy-acetyl]-isobuttersäure-methylester $C_{10}H_{16}O_6$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man bromiert γ-Acetoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester und behandelt das erhaltene ölige Monobromderivat mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (CONRAD, RUPPERT, *B.* **30**, 863). — Krystalle (aus Methylalkohol oder Äther). F: 54°. Kp: 220—240° (teilweise Zersetzung).

5. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***Heptandion-(2.4)-säure-(1), α.γ-Dioxo-hexan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-önanthsäure, α.γ-Diketo-önanthsäure, Butyrylbrenztraubensäure***

$C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Methylpropylketon mit Oxalester in absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung; man verseift ihn durch Kalilauge (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1490). — $KC_7H_9O_4 + 2C_7H_{10}O_4$. Asbestähnliche Nadeln (aus Essigester).

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe bei der Säure (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1490). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp: 228—232° (Zers.). — $NaC_9H_{13}O_4$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Wasser und den meisten Lösungsmitteln, außer Ligroin. — $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Grünlichblaue flache Prismen. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Wasser.

2. ***2-Methyl-hexandion-(3.5)-säure-6, α.γ-Dioxo-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-isoamylessigsäure, α.γ-Diketo-isoamylessigsäure, Isobutyrylbrenztraubensäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen einer wäßrigen Lösung der Säure $(CH_3)_2C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (S. 839) auf 70—80° (CONRAD, *B.* **33**, 3436). Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Methylisopropylketon mit Oxalester in absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung; man verseift ihn durch Kalilauge (LAPWORTH, HANN, *Soc* **81**, 1486, 1488) — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Äther (C.). Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Wasser Methylisopropylketon und Oxalsäure (L., H.). Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes gibt mit $FeCl_3$ bordeauxrote, mit $CuSO_4$ grüne Färbung (L., H.). — $KC_7H_9O_4 + 3C_7H_{10}O_4$. Farblose Platten (aus Essigester). F: 111—112°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich mit gelber Farbe in verdünnten Alkalien (L. H.).

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe bei der Säure (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1486). — Schwachgelbe Flüssigkeit. Kp: 230—232° (geringe Zers.). Wird bei —10° nicht fest. Löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ bordeauxrot. — $NaC_9H_{13}O_4$. Monokline (?) Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Benzol. — $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Bläulichgrüne Nadeln. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Wasser. — $Ca(C_9H_{13}O_4)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — $Ba(C_9H_{13}O_4)_2$. Gleicht dem Calciumsalz. — $Co(C_9H_{13}O_4)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***3-Methylsäure-hexandion-(2.4), β.δ-Dioxo-hexan-γ-carbonsäure, Acetylpropionylessigsäure, α-Propionyl-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben sehr wenig O-Propionyl-acetessigester $CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 374) aus Natracetessigester und Propionylchlorid in absolutem Äther; man trennt durch konz. Sodalösung, in der nur α-Propionyl-acetessigester löslich ist (BONGERT, *C. r.* **133**, 820; BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1044, 1049; BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 921). — Farblose Flüssigkeit von acetessigesterähnlichem Geruch Kp_{12}: 105—107° (BÜ., HAI.); Kp_{20}: 111° (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1049). D_4^0: 1,091 (BON.; BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1049). — Reagiert mit trocknem Ammoniak unter Bildung von Propionylessigester, Acetessigester, Acetamid und Propionamid (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1090). Liefert in alkoholischer Lösung mit wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung bei Gegenwart von Natriumacetat Benzolazoacetessigester (BÜ., HAI.). — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung eine bräunliche Rotfärbung (BÜ., HAI.). — $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Blaue Nadeln. F: 80° (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1049).

4. ***3-Methylsäure-hexandion-(2.5), β.ε-Dioxo-hexan-γ-carbonsäure, α.β-Diacetyl-propionsäure, α-Acetonyl-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natracetessigester und Chloraceton in absolutem Äther (OSSIPOW, KORSCHUN, Ж **35**, 630; *C.* **1903** II, 1281; vgl. WELTNER, *B.* **17**, 67). — Flüssig. Kp_{21}: 145—146°; Kp_{31-35}: 159° bis 160°; Kp_{50-51}: 161—163°; $D^{15,5}$: 1,0623; $D^{21,3}$: 1,0609 (O., K.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht etwas Acetonylaceton (PAAL, *B.* **18**, 59). Liefert mit rauchender Salzsäure 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester $CH_3\cdot \overset{\lceil\text{——O——}\rceil}{C:CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C}(CH_3)$ (Syst. No. 2574) (P., *B.* **17**, 2765). Gibt mit alkoholischem oder wäßr. Ammoniak 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (O., K.). Liefert mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester, 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester und den Ester einer Säure $(C_7H_8N\cdot CO_2H)_x$ (?) (S. 755); mit essigsaurem Hydrazin entsteht in alkoholischer Lösung glatt 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (?) (Syst. No. 3246) (K., *B.* **37**, 2183). Mit Phenylhydrazin entsteht in ätherischer Lösung glatt das Bisphenylhydrazon; läßt man nur 1 Mol.-Gew. Phenyl-

hydrazin auf 1 Mol.-Gew. α.β-Diacetyl-propionsäureester in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht neben dem Bisphenylhydrazon ein Körper, welcher nach längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure eine Verbindung
$CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH : C \cdot CH_3$
CO——O (?) (Syst. No. 2476) liefert (K., *B.* 37, 2183, 2192).
Reagiert mit Semicarbazid unter Bildung des Dimethyldihydropyridazin-dicarbonsäure-äthylesteramids $CH_2<\frac{C(CH_3)=\!=\!=N}{C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CH_3)}>N \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 3643) (BORSCHE, SPANNAGEL, *A.* 331, 307, 315).

Säure $(C_8H_9O_2N)_x$ (?) = $(C_7H_8N \cdot CO_2H)_x$ (?). *B.* Der Ester bildet sich neben anderen Produkten bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf α.β-Diacetyl-propionsäure-äthylester in Alkohol; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (K., *B.* 37, 2190). — Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt hoch unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich, außer in Wasser, Ligroin, Petroläther.

5. ***3-Äthylon-pentanon-(4)-säure-(1), β.β-Diacetyl-propionsäure*** $C_7H_{10}O_4$ = $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Natrium-Acetylaceton mit Chloressigsäuremethylester (MARCH, *C. r.* 130, 1193; *A. ch.* [7] 26, 317). — Kp_{21}: 130—132°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin 3.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-essigsäure-(4)-methylester.

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Natrium-Acetylaceton mit Chloressigsäureäthylester (MARCH, *C. r.* 130, 1193; *A. ch.* [7] 26, 300) oder Bromessigsäureäthylester (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* 31, 668). — Nahezu farblose Flüssigkeit. Kp_{24}: 144—146° (M., *A. ch.* [7] 26, 301); Kp_{55}: 165° (G., R., F.). D^{15}: 1,093 (M., *A. ch.* [7] 26, 302). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (M., *C. r.* 130, 1193; *A. ch.* [7] 26, 302). — Bei 5-stündigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° (M., *A. ch.* [7] 26, 304) oder beim Erwärmen mit Natronlauge (M., *C. r.* 132, 697; *A. ch.* [7] 26, 305) tritt Spaltung in Essigsäure, Lävulinsäure und Alkohol ein. Beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung erhält man in theoretischer Ausbeute Lävulinsäureäthylester (M., *A. ch.* [7] 26, 307). Die Einw. von Hydroxylamin führt je nach den Bedingungen zum Monoxim des β.β-Diacetyl-propionsäure-äthylesters (s. u.) (G., R., F.) oder zum 3.5-Dimethyl-isoxazol-essigsäure-(4)-äthylester (M., *C. r.* 132, 698; *A. ch.* [7] 26, 313). Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat liefert β-Methyl-lävulinsäure-äthylester und Essigester (M., *A. ch.* [7] 26, 306). Mit Semicarbazid entsteht das Disemicarbazon (s. u.) und 3.5-Dimethyl-1-carbaminyl-pyrazol-essigsäure-(4)-äthylester (M., *C. r.* 132, 697; *A. ch.* [7] 26, 311). Phenylhydrazin liefert 3.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-essigsäure-(4)-äthylester (M., *C. r.* 130, 1194; *A. ch.* [7] 26, 308; G., R., F.).

$Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. F: 179° (Zers.). Löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser (M., *A. ch.* [7] 26, 303). — $Ni(C_9H_{13}O_4)_2$. Hellgrüner Niederschlag. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Chloroform (M., *A. ch.* [7] 26, 304)

Monoxim des β.β-Diacetyl-propionsäure-äthylesters $C_9H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Diacetyl-propionsäure-äthylester bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 in wäßr.-alkoholischer Lösung (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* 31, 668). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in warmem Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Disemicarbazon des β.β-Diacetyl-propionsäure-äthylesters $C_{11}H_{20}O_4N_6 = [CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Diacetyl-propionsäure-äthylester bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (MARCH, *C. r.* 132, 698; *A. ch.* [7] 26, 311). — Weißes Pulver. F: 224—225°. Unlöslich in Äther und in siedendem Alkohol.

6. ***3-Methyl-3-methylsäure-pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-γ-methyl-pentan-γ-carbonsäure, α.α-Diacetyl-propionsäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-α-Methyl-acetessigsäure-äthylester und Acetylchlorid in Äther (JAMES, *A.* 226, 219). — Siedet nicht unzersetzt bei 205—220°. Wenig löslich in Wasser. — Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zersetzt. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Wird durch Kupferacetat nicht gefällt.

6. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***Octandion-(4.7)-säure-(1), γ.ζ-Dioxo-heptan-α-carbonsäure, γ.ζ-Dioxo-n-caprylsäure, γ.ζ-Diketo-n-caprylsäure, δ-Acetonyl-lävulinsäure***

$C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Furfuralaceton mit Alkohol und konz. Salzsäure (KEHRER, IGLER, *B.* **32**, 1176). — Sechsseitige Blättchen (aus Äther). F: 75—76°. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Die Lösungen der Alkalisalze sind gelb gefärbt.

2. ***3-Methylsäure-heptandion-(2.4), β.δ-Dioxo-heptan-γ-carbonsäure, Acetylbutyrylessigsäure, α-Butyryl-acetessigsäure*** $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Butyrylchlorid auf Natrium-Acetessigsäure-methylester, neben O-Butyryl-acetessigsäure-methylester $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$; man trennt durch Sodalösung, in der nur α-Butyryl-acetessigsäuremethylester löslich ist (BOUVEAULT, BONGERT, *C. r.* **132**, 701; *Bl.* [3] **27**, 1044, 1048). Durch Umlagerung von O-Butyryl-acetessigsäuremethylester beim Erwärmen mit Natrium-Acetessigsäure-methylester in Äther, sowie mit K_2CO_3 und Acetessigsäuremethylester in Methylacetat (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1161). — Flüssig. Kp_{14}: 105°; D_4^0: 1,0978 (BOU., BON., *C. r.* **132**, 702; *Bl.* [3] **27**, 1048). — Wird beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° unter Bildung von Butyrylaceton zerlegt (BOU., BON., *C. r.* **132**, 703; *Bl.* [3] **27**, 1084). Spaltet sich bei zweiwöchigem Stehen mit $2^1/_2$ Tln. konz. Schwefelsäure in der Kälte in Buttersäure und Acetessigsäuremethylester (BON., *C. r.* **133**, 166; BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1099). Liefert mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130—140° oder mit siedender überschüssiger verdünnter Kalilauge Methylpropylketon; bei gemäßigterer Einw. von verdünnter Kalilauge oder bei Einw. von Natriummethylat in Methylalkohol erhält man außerdem noch Butyrylessigsäuremethylester (BOU., BON., *C. r.* **132**, 703; *Bl.* [3] **27**, 1083, 1088, 1089). Bei Einw. von trocknem Ammoniak in Äther entstehen Acetamid und Butyrylessigsäuremethylester (BOU., BON., *C. r.* **132**, 704; *Bl.* [3] **27**, 1090). Liefert mit einer Lösung von freiem Hydrazinhydrat Acethydrazid und 3-Propyl-pyrazolon-(5), mit einer Lösung von essigsaurem Hydrazin 3-Methyl-5-propyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3643) (BON., *C. r.* **133**, 165; BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1097, 1098). Gibt mit Phenylhydrazin bei Gegenwart eines Lösungsmittels im wesentlichen symm. Acetylphenylhydrazin und 3-Propyl-1-phenyl-pyrazolon-(5); bei Abwesenheit eines Lösungsmittels daneben reichlich Bis-[3-Propyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4138) (BON., *C. r.* **132**, 973; BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1095). — Bei der Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat entsteht Methylbutyrylessigsäuremethylester (BON., *C. r.* **133**, 166; BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1101). Wird durch Ferrichlorid rot gefärbt (BOU., BON., *C. r.* **132**, 702; *Bl.* [3] **27**, 1046). — $NaC_9H_{13}O_4$. Weiße Krystalle. F: 142° (BON., *C. r.* **133**, 166; BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1048). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BOU., BON., *C. r.* **132**, 702). — $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Blaue Krystalle. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther, unlöslich in Petroläther (BOU., BON., *C. r.* **132**, 702; *Bl.* [3] **27**, 1048).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Butyrylchlorid auf Natrium-Acetessigsäure-äthylester, analog dem Methylester (BONGERT, *C. r.* **133**, 820; BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1044, 1049). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{18}: 112°; D^0: 1,062 (BON.; BOU., BON.). — Bei Einw. von trocknem Ammoniak entstehen Acetamid und Butyrylessigsäureäthylester (BON.). Liefert bei der Einw. von Äthylhalogenid in Gegenwart von Natriumäthylat ein Gemisch von Äthylbutyrylessigsäureäthylester und Äthylacetylessigsäureäthylester (LOCQUIN, *C. r.* **135**, 110; *Bl.* [3] **31**, 593). — $Cu(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Blaue Nadeln. F: 92° (BOU., BON.).

3. ***4-Methylsäure-heptandion-(3.5), γ.ε-Dioxo-heptan-δ-carbonsäure, Dipropionylessigsäure*** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CO)_2CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Zink auf Propionsäureanhydrid und Bromessigsäureäthylester in absolutem Äther (LUNIAK, *B.* **42**, 4809). — Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp_{20}: 120,5—121,5°. D_4^{20}: 1,0527. — Gibt in Alkohol mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — $Cu(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Dunkelviolette Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Wird bei 84° (korr.) graugrün; schmilzt bei 98° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, fast unlöslich in Wasser.

4. ***3-Äthylon-hexanon-(2)-säure-(6), γ.γ-Diacetyl-buttersäure*** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{14}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stündiges Erhitzen von 25 g β-Chlor-propionsäure-methylester und 25 g Natrium-Acetylaceton auf 110°

bis 120° (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 331). — Hellgelbes Öl. Kp_{24}: 160—161°; Kp_{19}: 153—155°. D_0^0: 1,116. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt. — $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Hellgrauer Niederschlag. F: 220°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther; leicht löslich in Chloroform.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (MARCH, *C. r.* **134**, 181; *A. ch.* [7] **26**, 333). — Kp_{15}: 154—155°. D_0^0: 1,086. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Alkalien zu Essigsäure und γ-Acetylbuttersäure zersetzt. Liefert bei der Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat γ-Methyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester. Gibt bei der Einw. von Semicarbazid, auch bei einem Überschuß an letzterem, nur 3.5-Dimethyl-1-carbaminyl-pyrazol-propionsäure-(4)-äthylester. — Die alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid gefärbt. — $Cu(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Grauer Niederschlag. F: 209°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform.

γ.γ-Diacetyl-buttersäure-äthylester-dioxim $C_{10}H_{18}O_4N_2 = [CH_3\cdot C(:N\cdot OH)]_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen gleicher Teile γ.γ-Diacetyl-buttersäureäthylester, salzsaurem Hydroxylamin und K_2CO_3 in Gegenwart von Alkohol auf dem Wasserbade (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 341). — Farblose Prismen. F: 108—110°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

5. ***2.2-Dimethyl-hexandion-(3.5)-säure-(1), γ.ε-Dioxo-β-methyl-hexan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-γ-acetyl-acetessigsäure, α.α-Dimethyl-triacetsäure*** $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in den auf 110—120° erhitzten α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester, neben Isobuttersäuremethylester (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1340; vgl. DIECKMANN, *B.* **33**, 2679 Anm.). — Gelbliche Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion. Kp: 228—232°; mit Alkohol, Äther, Benzol usw. in jedem Verhältnis mischbar (C., G.). — Wird bei 2-stündigem Kochen mit Natriumäthylat in absolutem Alkohol kaum verändert (D., KRON, *B.* **41**, 1268). Wird beim Kochen mit Barytwasser oder durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° in Isobutyrylaceton, Kohlendioxyd und Methylalkohol zerlegt (C., G.). Wird von konz. Ammoniak in 4.6-Dioxo-2.5.5-trimethyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3202) übergeführt (C., G.). — $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv rot (C., G.). — $NaC_9H_{13}O_4$. Weiße krystallinische Masse. Reagiert auch bei 100° nicht mit Methyljodid oder Chloressigester (C., G.). — $Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Blaßblauer krystallinischer Niederschlag. F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, schwer in Petroläther (C., G.).

2.2-Dimethyl-hexanon-(5)-oxim-(3)-säure-(1)-methylester, α.α-Dimethyl-γ-acetyl-acetessigsäure-methylester-oxim $C_9H_{15}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dimethyl-γ-acetyl-acetessigsäure-methylester mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in wäßr. Methylalkohol (CONRAD, GAST *B.* **31**, 1341). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 115°.

6. ***2-Methyl-4-methylsäure-hexandion-(3.5), β.δ-Dioxo-ε-methyl-hexan-γ-carbonsäure, Acetylisobutyrylessigsäure, α-Isobutyryl-acetessigsäure*** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Isobutyrylchlorid auf Natracetessigester, neben O-Isobutyryl-acetessigester $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; man trennt durch Sodalösung, in der nur α-Isobutyryl-acetessigester löslich ist (BOUVEAULT, *C. r.* **131**, 46; BOU., BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1044, 1049). — Flüssig. Kp_{15}: 114°. D_0^0: 1,061. — Wird durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° in Isobutyrylaceton, Kohlendioxyd und Alkohol gespalten; unter gleichen Bedingungen entstehen mit Salzsäure Methylisopropylketon, Essigsäure, Kohlendioxyd und Alkohol. Wird durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge NaOH in wäßr. Lösung in Isobutyrylessigsäureäthylester und Essigsäure zerlegt.

7. ***4-Methyl-3-methylsäure-hexandion-(2.5), β.ε-Dioxo-δ-methyl-hexan-γ-carbonsäure, α.β-Diacetyl-buttersäure*** $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton und Natracetessigester in siedendem Äther (KORSCHUN, *B.* **38**, 1127; *R. A. L.* [5] **14 I**, 394; *C.* **1905 I**, 1559). — Reagiert mit Ammoniak unter Bildung von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester.

8. ***3-Methoäthylsäure-pentandion-(2.4), 2-Methyl-3-äthylon-pentanon-(4)-säure-(1), β.β-Diacetyl-isobuttersäure, α-Methyl-β.β-diacetyl-propionsäure*** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Hydroxylaminderivat $C_8H_{12}O_3N_2$ = $\overline{N:C(CH_3)\cdot CH[C(CH_3):N\cdot OH]\cdot CH(CH_3)\cdot CO}$ (Brücke über O) s. Syst. No. 4298.

α-Methyl-β.β-diacetyl-propionsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* 61,5 g Natrium-Acetylaceton und 90 g α-Brom-propionsäure-äthylester werden 10 Stunden auf 120—140° am Rückflußkühler erhitzt (MARCH, *C. r.* **134**, 179; *A. ch.* [7] **26**, 319). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 128—130°; Kp_{33}: 149—151°. D^{15}: 1,067. — Ferrichlorid gibt eine dunkelrote Färbung. — $Cu(C_{10}H_{15}O_4)_2$.

Dioxim des α-Methyl-β.β-diacetyl-propionsäure-äthylesters $C_{10}H_{18}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot C(:N\cdot OH)]_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben $CH_3\cdot C$——$C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $N\cdot O\cdot C\cdot CH_3$ bei der Einw. von Hydroxylamin auf α-Methyl-β.β-diacetyl-propionsäure-äthylester (MARCH, *C. r.* **134**, 180; *A. ch.* [7] **26**, 327, 329). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Löslich in Äther und siedendem Alkohol.

Disemicarbazon des α-Methyl-β.β-diacetyl-propionsäure-äthylesters $C_{12}H_{22}O_4N_6$ = $[CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)]_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystallisiert aus Essigester in farblosen essigesterhaltigen Krystallen von der Zusammensetzung $2C_{12}H_{22}O_4N_6 + C_4H_8O_2$, die bei 207—208° schmelzen. Löslich in Eisessig und Essigester, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln (MARCH, *C. r.* **134**, 181; *A. ch.* [7] **26**, 325).

9. ***3-Äthyl-3-methylsäure-pentanon-(2)-al-(1), α.β-Dioxo-γ-äthyl-pentan-γ-carbonsäure, Diäthyl-glyoxyl-essigsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $OHC\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester des Dimethylacetals der Diäthylglyoxylessigsäure, γ.γ-Dimethoxy-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Über diese nicht rein erhaltene Verbindung s. bei γ.γ-Dichlor-α.α-diäthyl-acetessigester, S. 711.

10. ***3-Äthyl-3-methylsäure-pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-γ-äthyl-pentan-γ-carbonsäure, α.α-Diacetyl-buttersäure, Äthyldiacetylessigsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $(CH_3\cdot CO)_2C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3\cdot CO)_2\cdot C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Natrium-α-Äthyl-acetessigester mit Acetylchlorid (ELION, *R.* **3**, 265). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 224—235°; Kp_{50}: 144—150°. D^{15}: 1,034. Unlöslich in Kalilauge. — Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein und erzeugt Acetamid und α-Äthylacetessigester. Wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt.

7. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. ***3-Methyl-octanon-(6)-al-(1)-säure-(8), β.η-Dioxo-ε-methyl-heptan-α-carbonsäure*** $C_9H_{14}O_4$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet ozonisierten Sauerstoff in die Lösung von 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4)-äthylester in Chloroform bei Gegenwart von Wasser bis zur Sättigung (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1968). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 150—160°. — Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom entsteht 1-Methyl-3-äthylon-cyclopenten-(3) $CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. — Gibt in Alkohol mit $FeCl_3$ eine tiefe Purpurfärbung.

2. ***3-Methylsäure-octandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-octan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-γ-propionyl-buttersäure*** $C_9H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natracetessigester und β-Chlor-diäthylketon in Gegenwart von Äther (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 572; *Bl.* [4] **3**, 415). — Wenig bewegliche Flüssigkeit von schwachem Minzengeruch. Kp_8: 150° (geringe Zers.). — Läßt sich durch Sättigen der Benzollösung mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 140° in den Äthylester des 4-Äthyl-1-methylsäure-cyclohexen-(3)-ons-(2) überführen. — Wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

Disemicarbazon des α-Acetyl-γ-propionyl-buttersäure-äthylesters $C_{13}H_{24}O_4N_6$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (geringe Zers.). Schwer löslich selbst in heißem Alkohol (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 417).

3. ***3-Methylsäure-octandion-(2.7), β.η-Dioxo-octan-γ-carbonsäure, α.δ-Diacetyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Destillation von $\alpha.\alpha'$-Diacetyl-adipinsäure-monoäthylester unter 100 mm Druck (PERKIN, *Soc.* **57**, 227). — Flüssig. Kp_{100}: 195—200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge entstehen δ-Acetyl-n-valeriansäure, Essigsäure, Äthylalkohol und wenig 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1). — Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

4. ***2-Methyl-5-methylsäure-heptandion-(4.6), β.δ-Dioxo-ζ-methyl-heptan-γ-carbonsäure, Acetylisovalerylessigsäure, α-Isovaleryl-acetessigsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben O-Isovaleryl-acetessigsäure-methylester $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ aus Natrium-Acetessigsäure-methylester und Isovalerylchlorid; man trennt durch Sodalösung, in der nur α-Isovaleryl-acetessigsäure-methylester löslich ist (BONGERT, *C. r.* **133**, 821; BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1044, 1048). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{11}: 107—108°. D_4^0: 1,069. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° entsteht Isovalerylaceton. Ammoniak erzeugt Acetamid und Isovalerylessigsäuremethylester. — $Cu(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Blaue Nadeln. F: 137°.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1044, 1049). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 205° zum Teil unter Bildung von Isovalerylaceton (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1164). — Kp_{12}: 118°; D_4^0: 1,043 (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1049). — $Cu(C_{11}H_{17}O_4)_2$. Bläuliche Krystalle. F: 110°. Sehr leicht löslich (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1049).

5. ***3-Methyl-3-methylsäure-heptandion-(2.4), β.δ-Dioxo-γ-methyl-heptan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-α-butyryl-propionsäure, α-Methyl-α-butyryl-acetessigsäure*** $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht im Gemisch mit α-Methyl-O-butyryl-acetessigsäure-methylester $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ aus Natrium-α-Methyl-acetessigsäure-methylester und Butyrylchlorid (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1102). — Ist nicht isoliert. — Liefert beim Kochen mit Hydrazinacetat in wäßr. methylalkoholischer Lösung Dimethyl-propyl-pyrazol-carbonsäuremethylester $\begin{matrix} N:C(CH_3) \\ \dot{N}:C(C_3N_7) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Färbt $FeCl_3$ nicht. Gibt kein Kupfersalz.

6. ***4.4-Dimethyl-heptandion-(2.6)-säure-(1), α.ε-Dioxo-γ.γ-dimethyl-hexan-α-carbonsäure, α.ε-Dioxo-γ.γ-dimethyl-önanthsäure*** $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Isoacetophoron (Syst. No. 616) mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung; man trennt von den anderen Produkten durch Destillation im Vakuum (BREDT, RÜBL, *A.* **299**, 175). — Rhombisch pyramidale (FOCK, *A.* **299**, 176; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 634) Krystalle (aus Wasser oder aus Äther + Petroläther). F: 99—100° (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 26). Leicht löslich in fast allen organischen Mitteln und in Wasser (B., R.). — Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit entsteht $\beta.\beta$-Dimethyl-glutarsäure (C., GI.). — $Ca(C_9H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 100° (B., R.).

7. ***4-Äthylon-3-methylsäure-hexanon-(5). α-Äthyl-β.β-diacetyl-propionsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Brom-buttersäure-äthylester auf Natrium-Acetylaceton bei 175—185° (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* **31**, 668). Gelbe Flüssigkeit. Kp_{27}: 205°.

8. ***2.2-Dimethyl-3-äthylon-pentanon-(4)-säure-(1), α.α-Dimethyl-β.β-diacetyl-propionsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Bromisobuttersäure-äthylester auf Natrium-Acetylaceton bei 166—170° (GARNER, REDDICK, FINK *Am. Soc.* **31**, 668). Gelbe Flüssigkeit. Kp_{22}: 180°.

8. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***3-Methylsäure-nonandion-(2.4), β.δ-Dioxo-nonan-γ-carbonsäure, Acetyl-n-capronyl-essigsäure. α-n-Capronyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben O-n-Capronyl-acetessigsäure-methylester $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ aus Natrium-Acetessigsäure-methylester und n-Capronylchlorid; man trennt durch verdünnte Natronlauge, in der nur α-n-Capronyl-acetessigsäure-methylester löslich ist (BONGERT, *C. r.* **133**, 821; BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1044, 1048). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{22}: 140°. D_4^0: 1,056. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 140—150° n-Capronyl-aceton — $Cu(C_{11}H_{17}O_4)_2$. Blaue Nadeln. F: 92°.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1044, 1049; LOCQUIN, *C. r.* **135**, 110). — Kp_{10}: 136°; D^0: 1,032 (BOU., BON.; L.). — $Cu(C_{12}H_{19}O_4)_2$. Blauviolette Nadeln. F: 53° (BOU., BON; L.). Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln (L.).

2. ***3-Methylsäure-nonandion-(2.8), β.ϑ-Dioxo-nonan-γ-carbonsäure, α.ε-Diacetyl-n-capronsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Kochen von 80 g Acetessigester mit 14 g Natrium (gelöst in 150 g absolutem Alkohol) und 110 g Methyl-[δ-brom-butyl]-keton; man verseift den Ester durch 24-stündiges Stehenlassen in der Kälte mit konz. alkoholischer Kalilauge, verdunstet den Alkohol im Exsiccator, löst den Rückstand in Wasser, schüttelt die Lösung mit Äther aus, säuert dann an und schüttelt wieder mit Äther aus (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 333). — Flüssig. Mit Wasser mischbar. — Zerfällt beim Erwärmen in CO_2 und α.ε-Diacetyl-pentan. Die wäßr. Lösung wird durch einen Tropfen Ferrichlorid schwach braunviolett gefärbt.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe bei der Säure (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 333). — Dickes Öl. Kp_{200}: 238—242° (K., P., *Soc.* **55**, 333). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter methylalkoholischer Kalilauge in CO_2, Alkohol und α.ε-Diacetyl-pentan; daneben entstehen ε-Acetyl-n-capronsäure, eine Verbindung $C_{18}H_{28}O_2$ (dickes Öl, Kp_{35}: 265—275°) und eine Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$ (Öl, Kp_{35}: 320—330°) (K., P., *Soc.* **55**, 335, 338; **57**, 26).

Amid $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen der durch Einw. von alkoholischem Ammoniak auf α.ε-Diacetyl-capronsäure-äthylester entstehenden Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot C{<}{}^{C(CH_3)}_{CO}{>}NH$ (Syst. No. 3202) mit Wasser (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 342). — Krystallisiert mit 2 Mol. H_2O, die über Schwefelsäure entweichen. Erweicht bei 200°, ist aber erst bei 228° völlig geschmolzen. Schwer löslich in Wasser und Äthylalkohol, leicht in Methylalkohol und Eisessig.

3. ***5-Methylsäure-nonandion-(4.6), δ.ζ-Dioxo-nonan-ε-carbonsäure, Dibutyrylessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben O-Butyryl-butyrylessigsäureäthylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Einw. von Zink auf Bromessigsäure-äthylester und Buttersäureanhydrid in absolutem Äther; man trennt durch verdünnte Natronlauge, die den O-Ester nicht aufnimmt (LUNIAK, *B.* **42**, 4810). — Flüssig. Kp_{24}: 139—140°; Kp_{21}: 138—138,5°. D_4^{20}: 1,0168. — Gibt in Alkohol mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — $Cu(C_{12}H_{19}O_4)_2$. Hellviolette Prismen (aus Alkohol durch Wasser). Nimmt beim Erhitzen auf 89° (korr.) eine graugrüne Farbe an, die indessen beim Erkalten wieder in das ursprüngliche Violett zurückgeht; schmilzt bei 98° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit.

4. ***2-Methyl-4-methylsäure-octandion-(3.5), γ.ε-Dioxo-β-methyl-octan-δ-carbonsäure, Butyryl-isobutyryl-essigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Butyrylessigsäure-methylester und Isobutyrylchlorid neben O-Isobutyryl-butyrylessigsäure-methylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2]{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$; man trennt durch Sodalösung, die den O-Ester nicht aufnimmt (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1094). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{18}: 125°. D_4^0: 1,044. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° Butyryl-isobutyrylmethan. — Färbt $FeCl_3$-Lösung rot. — $Cu(C_{11}H_{17}O_4)_2$. Blaue Nadeln. F: 117,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

5. ***2-Methyl-6-methylsäure-octandion-(5.7), β.δ-Dioxo-η-methyl-octan-γ-carbonsäure, Acetylisocapronylessigsäure, α-Isocapronyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht aus Isocapronylchlorid (Ausgangsmaterial Gärungsamylalkohol) und Natracetessigester (LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 598). — Kp_{13}: 133—134°. D_4^0: 1,032.

6. ***3-Äthyl-3-methylsäure-heptandion-(4.6), δ.ζ-Dioxo-γ-äthyl-heptan-γ-carbonsäure, a.a-Diäthyl-γ-acetyl-acetessigsäure, a.a-Diäthyl-triacetsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Diäthyl-acetessigester mit Natrium auf 140—150° (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2956). Durch Kochen von α.α-Diäthyl-acetessigester mit fast alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung (DIECKMANN, *B.* **33**, 2683). — Gelbliches Öl. Kp: 255—260° (D.). — $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rot (C., G.; D). — $Cu(C_{12}H_{19}O_4)_2$. Graublaue Krystalle (aus Alkohol). F: 85° (D.), 82° (C., G.). Bei höherer Temperatur etwas flüchtig (C., G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin (C., G.; D.); unlöslich in Wasser (D.). — $ClHgC_{12}H_{19}O_4 = CH_3\cdot C(O\cdot HgCl):CH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystallinische Masse (aus Essigester). F: 152° (C., G.).

9. 3-Methyl-3-methylsäure-nonandion-(2.8), β.ϑ-Dioxo-γ-methyl-nonan-γ-carbonsäure, α-Methyl-α.ε-diacetyl-n-capronsäure $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt allmählich 32 g α-Methyl-acetessigester in die Lösung von 5,1 g Natrium in 60 g absoluten Alkohol ein, fügt 40 g Methyl-[δ-brom-butyl]-keton hinzu und kocht 3 Stunden lang (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 345). — Flüssig. Kp_{220}: 255—260°. — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in α.ε-Diacetyl-hexan, CO_2 und Alkohol.

10. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{32}O_4$.

1. ***Octadecandion-(6.7)-säure-(1), ε.ζ-Dioxo-heptadecan-α-carbonsäure, ε.ζ-Dioxo-stearinsäure, ε.ζ-Diketo-stearinsäure, Taroxylsäure***[1], ***„Dioxytaririnsäure"*** $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot CO\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Taririnsäure durch gemäßigte Oxydation mit Kaliumpermanganat oder rauchender Salpetersäure (ARNAUD, *C. r.* **134**, 547; *Bl.* [3] **27**, 487). — Blaßgelbe Blättchen. F: 98°. Leicht löslich in siedendem konz. Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Salze: A., *Bl.* [3] **27**, 488. — Die Alkalisalze sind farblos und leicht löslich in Wasser. — $AgC_{18}H_{31}O_4$. Amorpher, noch bei 120° beständiger Niederschlag. — $Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Amorpher gelblicher Niederschlag, der sich oberhalb 100° bräunt und zersetzt.

Octadecandioxim-(6.7)-säure-(1), ε.ζ-Dioximino-stearinsäure, ε.ζ-Diisonitroso-stearinsäure $C_{18}H_{34}O_4N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. Farblose Nadeln. F: 166—167°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (ARNAUD, *C. r.* **134**, 548; *Bl.* [3] **27**, 488).

2. ***Octadecandion-(9.10)-säure-(1), ϑ.ι-Dioxo-heptadecan-α-carbonsäure, ϑ.ι-Dioxo-stearinsäure, ϑ.ι-Diketo-stearinsäure, Stearoxylsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure (OVERBECK, *A.* **140**, 63). Bei 10 Minuten langem Stehen einer alkalischen Lösung von Stearolsäure mit 1,5%iger Kaliumpermanganatlösung (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* **9**, 953). Durch Oxydation von ϑ- oder ι-Oxy-ι oder ϑ-oxo-stearinsäure mit Chromsäure in kaltem Eisessig (HOLDE, MARCUSSON, *B.* **36**, 2660). — *Darst.* Man erhitzt unter Umschütteln ca. ½ Minute je 3 g gepulverte Stearolsäure mit Salpetersäure (D: 1,45) und kühlt dann (SPIECKERMANN, *B.* **28**, 276). — Gelbe Tafeln. F: 86° (O.), 83—84° (Ho., M.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther (O.) und Benzol (SP., *B.* **28**, 277), schwer in Ligroin (SP., *B.* **28**, 277) und kaltem Alkohol (O.). — Mit Hydroxylamin entstehen Monoxim und Dioxim (s. u.) (SP., *B.* **28**, 277; **29**, 812). — $AgC_{18}H_{31}O_4$. Krystallinisches Pulver (O.). — $Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Zäher halbfester Niederschlag. Unlöslich in Alkohol (O.).

Monoxim, Octadecanon-(9 oder 10)-oxim-(10 oder 9)-säure-(1), ϑ- oder ι-Oxo-ι- oder ϑ-oximino-stearinsäure $C_{18}H_{33}O_4N = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Stearoxylsäure mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. NaOH in sehr wenig 95%igem Alkohol auf dem Wasserbad (SPIECKERMANN, *B.* **29**, 812; vgl. *B.* **28**, 278). — F: 76—81° (SP., *B.* **29**, 812). — Geht bei der Einw. von PCl_5 in Pelargonyl-azelainamidsäure (Bd. II, S. 709) über (SP., *B.* **29**, 813).

Dioxim, Octadecandioxim-(9.10)-säure-(1), ϑ.ι-Dioximino-stearinsäure, ϑ.ι-Diisonitroso-stearinsäure $C_{18}H_{34}O_4N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$.

---

[1]) Zur Bezeichnung Taroxylsäure vgl. *C. r.* **152**, 1605 [1911].

B. Bei 3—4-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Stearoxylsäure mit 4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 6 Mol.-Gew. NaOH in wenig 95%igem Alkohol auf dem Wasserbad (Sp., *B.* **28**, 277). — Mikroskopische weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 153—154°.

3. ***Octadecandion-(9.12)-säure-(1), ϑ.λ-Dioxo-heptadecan-α-carbonsäure. ϑ.λ-Dioxo-stearinsäure, ϑ.λ-Diketo-stearinsäure*** $C_{18}H_{32}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von λ-Oxy-ϑ-keto-stearinsäure mit Chromsäure in Eisessig (Goldsobel, Ж. **38**, 900; *Ch. Z.* **30**, 825; D. R. P. 180926; *C.* **1907** I, 916). — Weiße glänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 96,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in warmem Alkohol und Benzol. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind in Wasser sehr wenig löslich, die andern Salze unlöslich. — Ist in 2-Hexyl-pyrrol-n-caprylsäure-(5) $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot\overset{CH\,=\,CH}{C\cdot NH\cdot C}\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (F: 73°) überführbar. Das Dioxim schmilzt bei 112—113°, das Disemicarbazon bei 163°.

11. **Dokosandion-(13.14)-säure-(1), μ.ν-Dioxo-heneikosan-α-carbonsäure, μ.ν-Dioxo-behensäure, μ.ν-Diketo-behensäure, Behenoxylsäure, „Dioxybehenolsäure"** $C_{22}H_{40}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Behenolsäure durch rauchende Salpetersäure (Haussknecht, *A.* **143**, 46); man wäscht die rohe Säure mit warmem Ligroin (v. Grossmann, *B.* **26**, 644; Spieckermann, *B.* **28**, 277). — Schwach gelbliche Schüppchen (aus Alkohol). F: 90—91° (H.), 93,5° (v. Gr.), 95° (Sp., *B.* **29**, 812). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (H.) und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol (Sp., *B.* **28**, 277). — Wird von rauchender Salpetersäure zu Brassylsäure (Bd. II, S. 731) und Pelargonsäure oxydiert (v. Gr.). Liefert mit Hydroxylamin Monoxim und Dioxim (Sp., *B.* **28**, 278; **29**, 812). Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}N:C\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3\\ N:C\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Sp., *B.* **29**, 812). — $AgC_{22}H_{39}O_4$. Niederschlag (H.).

Monoxim, Dokosanon-(13 oder 14)-oxim-(14 oder 13)-säure-(1), μ- oder ν-Oxo-ν- oder μ-oximino-behensäure $C_{22}H_{41}O_4N$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei 3—4-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Behenoxylsäure mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. (Spieckermann, *B.* **29**, 812) salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. NaOH in sehr wenig 95%igem Alkohol auf dem Wasserbad (Sp., *B.* **28**, 278). — Mikroskopische weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 85—86° (Sp., *B.* **29**, 812). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (Sp., *B.* **28**, 279). — Geht bei der Einw. von PCl_5 in absolutem Äther in Pelargonyl-brassylamidsäure (Bd. II, S. 731) über (Sp., *B.* **29**, 810).

Dioxim, Dokosandioxim-(13.14)-säure-(1), μ.ν-Dioximino-behensäure, μ.ν-Diisonitroso-behensäure $C_{22}H_{42}O_4N_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Behenoxylsäure mit 4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 6 Mol.-Gew. NaOH in wenig 95%igem Alkohol auf dem Wasserbad; man entfernt etwas gleichzeitig gebildetes Monoxim durch warmes Benzol (Sp., *B.* **28**, 278). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Ligroin.

Behenoxylsäure-methylester $C_{23}H_{42}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 63—63,5°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Äther (Piepenbrink, Dissertation [Heidelberg 1895], S. 7).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_4$.

1. ***Penten-(2)-on-(4)-al-(1)-säure-(5), α.δ-Dioxo-β-butylen-α-carbonsäure*** $C_5H_4O_4$ = $OHC\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Hydroxylaminderivat $C_5H_7O_4N_3$ = $HO\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* Man läßt eine Lösung von Brenzschleimsäureäthylester in Essigsäureanhydrid zu einer Lösung von Salpetersäure (D: 1,51) in Essigsäureanhydrid bei höchstens —5° tropfen, gießt auf Eis und behandelt das ölige Reaktionsprodukt mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung (Marquis, *A. ch.* [8] **4**, 256, 264). — Prismen mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). F: 160—161° (Zers.). Schwer löslich in kaltem

Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Alkalien. Die wäßr. Lösung rötet Lackmuspapier. — Färbt sich in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid intensiv violett.

2. ***Acetylketencarbonsäure. α-Carbonyl-acetessigsäure*** $C_5H_4O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CO) \cdot CO_2H$.

Thiocarbonyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CS) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von 500 g Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° und Auskochen des Produktes mit Alkohol (Norton, Oppenheim, *B.* **10**, 703; Emmerling, *B.* **28**, 2886). Aus Natracetessigester und $CSCl_2$ (gelöst in Äther) (Bergreen, *B.* **21**, 347). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 152°, schmilzt völlig zwischen 156° und 162° (N., O.; B.). F: 142° (E.). Leicht löslich in warmem Eisessig und warmem Benzol (E.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (B.). Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure und in kalter rauchender Salpetersäure (E.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien (E.). Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen Essigsäure und Malonsäure (E.). Reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (B.).

Dibrom-thiocarbonyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_6O_3Br_2S = CHBr_2 \cdot CO \cdot C(:CS) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiocarbonylacetessigester in Chloroform durch Brom (E., *B.* **28**, 2887). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 171°. Liefert beim Erhitzen mit Bleioxyd und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° Malonsäure.

Tribrom-thiocarbonyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_5O_3Br_3S = CBr_3 \cdot CO \cdot C(:CS) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 4-tägigem gelindem Erwärmen von trocknem Thiocarbonylacetessigester mit überschüssigem Brom (E., *B.* **28**, 2887). — Gelbe benzolhaltige Blättchen (aus Benzol). F: 180°. — Liefert beim Erhitzen mit Bleioxyd und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° Malonsäure.

2. Hexen-(3)-dion-(2.5)-säure-(1), α.δ-Dioxo-β-amylen-α-carbonsäure $C_6H_6O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$.

6-Chlor-hexen-(3)-dion-(2.5)-säure-(1) (?) $C_6H_5O_4Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Auflösen von 2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1397) in konz. Schwefelsäure (Hantzsch, *B.* **22**, 1258). Durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von $CHCl_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$ (?) (s. u.) (H.). — Säulen (aus Äther). Schmilzt bei 121° unter Zersetzung (H.). — Zerfällt beim Destillieren in CO_2 und 3-Chlor-cyclopentandion-(1.2) (Syst. No. 667) (H.; vgl. Dieckmann, *B.* **35**, 3213). — $Ag_2C_6H_3O_4Cl + H_2O$ (H.).

6.6-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5)-säure-(1) (?) $C_6H_4O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (Hantzsch, *B.* **22**, 1256). — Warzen (aus Wasser). Schmilzt bei 150—151° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in alkoholhaltigem Benzol. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und 2.2-Dichlor-cyclopentandion-(1.3) (?). Wird durch Ferrichlorid tiefrot gefärbt. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $(NH_4)_2C_6H_2O_4Cl_2 + H_2O$. Säulen. Schmilzt bei 106° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Ag_2C_6H_2O_4Cl_2$. Pulver.

3. Mesityloxydoxalsäuren $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ und $(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

a) ***α-Form, α-Mesityloxydoxalsäure***, wahrscheinlich ***2-Methyl-heptadien-(2.5)-ol-(6)-on-(4)-säure-(7)*** $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. β-Mesityloxydoxalsäure (S. 764) in Alkohol durch 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (Claisen, *A.* **291**, 132). — *Darst.* Bei 2-stündigem Stehen (unter Umschütteln) von 10 g gepulvertem α-Mesityloxydoxalsäure-methylester mit 23 ccm 30%iger Kalilauge (Cl.); man fällt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure. — Nädelchen mit 1 Mol. Wasser. Schmilzt wasserhaltig bei 92—93°. Verliert das Krystallwasser bei mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und schmilzt wasserfrei bei 84—86°. — Geht bei 100°, wie auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in die β-Mesityloxydoxalsäure über. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblutrot, durch Eisenvitriol dunkelblau gefärbt. Kupferacetat erzeugt bald einen grasgrünen, krystallinischen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht das Anilinderivat $C_{14}H_{15}O_3N$ (Syst. No. 1653).

Methylester $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Mesityloxydoxalsäure-methylester (S. 764), in Methylalkohol durch Natriummethylatlösung (Claisen, *A.* **291**, 129). — *Darst.* Man gibt zu Natrium, das sich unter Äther befindet, ein Gemisch von Oxal-

säuredimethylester und Mesityloxyd, säuert nach beendigter Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure an, hebt die ätherische Lösung ab und entzieht dieser den Methylester durch Ausschütteln mit wäßr. Natriumcarbonatlösung (CL.). — Flache Prismen (aus Methylalkohol). F: 83—84°. Molekularrefraktion: BRÜHL, A. 291, 140; Ph. Ch. 30, 12. — Geht in Methylalkohol und Äthylalkohol rasch, in Äther, Benzol und Chloroform langsamer in den β-Mesityloxydoxalsäure-methylester über (FEDERLIN, A. 356, 259). Geht bei der Destillation im Vakuum fast völlig in den β-Mesityloxydoxalsäure-methylester über (CL.). Wird von Acetylchlorid nicht acetyliert, sondern in den β-Mesityloxydoxalsäure-methylester umgewandelt (MICHAEL, MURPHY, A. 363, 104). — Ammoniumsalz. F: 78—80° (CL.).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von β-Mesityloxydoxalsäure-äthylester (CLAISEN, A. 291, 126). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in die Lösung von 1 Mo .-Gew. β-Mesityloxydoxalsäure-äthylester in Alkohol unter Kühlung (CL.); man löst das Produkt nach einiger Zeit unter Kühlung in Wasser und versetzt mit Essigsäure. Zur Reinigung wird das Kupfersalz dargestellt. — Nadeln vom Schmelzpunkt 21—22° (CL.). Schwach gelbliches Öl (FEDERLIN, A. 356, 266). D_4^{17}: 1,09313 (BRÜHL, Ph. Ch. 30, 12). n_D^{17}: 1,45170 (BR.). Molekularrefraktion: BR., A. 291, 140; Ph. Ch. 30, 12. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot, durch Eisenvitriol blauviolett bis blau gefärbt (CL.). Ziemlich leicht löslich in Soda (CL.). — Wird durch Kupferacetat gefällt (Unterschied von β-Mesityloxydoxalsäure-äthylester) (CL.). Wird in Alkohol und Methylalkohol rasch, in Äther, Benzol und Chloroform langsam in den β-Mesityloxydoxalsäure-äthylester umgewandelt (FEDERLIN, A. 356, 259). Geht bei längerem Erhitzen auf 100° in den β-Mesityloxydoxalsäure-äthylester über (CL.). Gibt mit p-Nitrobenzol-anti-diazohydrat in Alkohol [p-Nitro-benzolazo]-mesityloxydoxalester (Syst. No. 2068) (DIMROTH, B. 40, 2408). — $NH_4C_{10}H_{13}O_4$. Krystalle. F: 95° (CL.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Grüne Nädelchen (aus Benzol). Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt dann bei 165° unter Zersetzung (CL.). — $Fe(C_{10}H_{13}O_4)_3$. Braunrote bis bordeauxrote Täfelchen. F: 140—141°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Salzsäure dunkelblutrot gefärbt, durch viel Salzsäure entfärbt (CL.).

Propylester $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot C_3H_7$. *B.* Man kondensiert äquimolekulare Mengen Mesityloxyd und Oxalsäuredipropylester in Äther mit Natrium, destilliert das erhaltene Öl unter vermindertem Druck und isoliert den α-Ester in Form des Kupfersalzes (FEDERLIN, A. 356, 274). — Gelbliches Öl. Geht in alkoholischer Lösung allmählich in den β-Mesityloxydoxalsäure-propylester über, der sich am Licht teilweise zu der Verbindung $(C_{11}H_{16}O_4)_2$ (S 765) polymerisiert. — $Cu(C_{11}H_{15}O_4)_2 + H_2O$. Grüne Krystalle (aus Benzol). F: 126—127°.

Isoamylester $C_{13}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Man kondensiert äquimolekulare Mengen Mesityloxyd und Oxalsäurediisoamylester in Äther mit Natrium (F., A. 356, 276). — Gelbliches dickflüssiges Öl. Geht in Methylalkohol allmählich in den β-Mesityloxydoxalsäure-isoamylester über, der sich am Licht teilweise zu der Verbindung $(C_{13}H_{20}O_4)_2$ (S. 765) polymerisiert. — $Cu(C_{13}H_{19}O_4)_2 + H_2O$. Grüne Krystalle (aus Benzol). F: 129—130°.

b) ***β-Form, β-Mesityloxydoxalsäure,*** wahrscheinlich ***2-Methyl-hepten-(2)-dion-(4.6)-säure-(7)*** $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) eines Gemisches von 98 g Mesityloxyd und 146 g Oxalsäurediäthylester zu 23 g mit 700 ccm Äther übergossenem Natriumdraht (CLAISEN, A. 291, 119); man schüttelt nach einigen Stunden mit überschüssiger verd. Schwefelsäure, verdunstet die ätherische Lösung und destilliert den Rückstand im Vakuum. Man schüttelt zur Verseifung je 10 g des abgepreßten Esters unter Kühlung mit 15 ccm 30%iger Kalilauge, fällt die Säure aus der filtrierten Lösung durch die berechnete Menge verd. Schwefelsäure und krystallisiert sie aus heißem Wasser um. — Aus α-Mesityloxydoxalsäure beim Erhitzen auf 100° oder beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser (CL., A. 291, 133). — Prismen und Täfelchen. Schmilzt bei 166—167° unter Aufschäumen. Spaltet bei der Destillation Mesityloxyd ab. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Die alkoholische Lösung wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Eisenvitriol gefärbt. Liefert mit Anilin keine Anilinosäure. Zerfällt beim Erwärmen mit einem Überschuß von wäßr. Kalilauge in Oxalsäure und Mesityloxyd, das unter den Versuchsbedingungen teilweise in Aceton übergeführt wird. Geht bei kurzem Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. n-Natronlauge auf dem Wasserbade oder bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in α-Mesityloxydoxalsäure über.

Methylester $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 23 g Natrium, 98 g Mesityloxyd und 118 g Oxalsäuredimethylester in Äther, analog dem Äthylester (CLAISEN, A. 291, 121). — Platten und Säulen (aus Äther). F: 67° (CL.). Kp_{13}: 140—150° (CL.). Molekularrefraktion: BRÜHL, A. 291, 140; Ph. Ch. 30, 12. — Färbt sich nicht mit $FeCl_3$; zeigt auch nach einstündigem Stehen in Methylalkohol und Äthylalkohol nur sehr schwache

$FeCl_3$-Reaktion (FEDERLIN, A. 356, 259). Geht beim Stehen am Licht in Abwesenheit eines Lösungsmittels teilweise in ein Dimeres $(C_9H_{12}O_4)_2$ vom Schmelzpunkt 236—237°, in Gegenwart eines Lösungsmittels (Alkohol, Äther, Methylalkohol) teilweise in ein Dimeres $(C_9H_{12}O_4)_2$ vom Schmelzpunkt 225° über (F.).

Dimerer β-Mesityloxydoxalsäure-methylester vom Schmelzpunkt 225° $C_{18}H_{24}O_8 = (C_9H_{12}O_4)_2$. *B.* Bei 10—12-tägigem Stehen des monomeren β-Mesityloxydoxalsäure-methylesters in Lösung (Äther, Alkohol oder Methylalkohol) am diffusen Tageslicht (F., *A.* **356**, 268). — Monoklin-domatisch (SOMMERFELDT, *A.* **356**, 270; *C.* **1908** I, 1832; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 770). F: 225° (F.).

Dimerer β-Mesityloxydoxalsäure-methylester vom Schmelzpunkt 236—237° $C_{18}H_{24}O_8 = (C_9H_{12}O_4)_2$. *B.* Bei etwa 8-tägigem Stehen des ungelösten monomeren β-Mesityloxydoxalsäure-methylesters am diffusen Tageslicht (F., *A.* **356**, 272). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 236—237°. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe S. 764 bei der Säure. Bei längerem Erhitzen des α-Mesityloxydoxalsäure-äthylesters auf 100° (CL., *A.* **291**, 127). — Täfelchen und kurze Prismen (aus Ligroin). F: 59—60° (CL.). Kp: 260—263°; Kp_{40}: 165°; Kp_{11}: 143°. Geht bei der Destillation stets teilweise in den α-Mesityloxydoxalsäureäthylester über (CL.). Molekularrefraktion: BRÜHL, *A.* **291**, 140; *Ph. Ch.* **30**, 12. — Unlöslich in verdünnter Sodalösung bei kurzem Schütteln (CL.). Die ätherische Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt (CL.). Gibt mit Kupferacetat weder eine Grünfärbung, noch eine Fällung (CL.). Wird weder durch $FeCl_3$, noch durch $FeSO_4$ gefärbt (CL.); zeigt auch nach einstündigem Stehen in Methylalkohol und Äthylalkohol nur sehr schwache $FeCl_3$-Reaktion (F., *A.* **356**, 258). Geht beim Stehen seiner Lösungen am Licht teilweise in den dimeren Ester $(C_{10}H_{14}O_4)_2$ über (F.). Geht bei der Destillation im Vakuum teilweise in α-Mesityloxydoxalsäure-äthylester über (CL.). Wird in Alkohol durch 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat vollständig in α-Mesityloxydoxalsäure-äthylester übergeführt (CL.). Gibt beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat eine dunkelviolette Färbung (CL.). Reagiert nicht mit p-Nitrobenzol-anti-diazohydrat (DIMROTH, *B.* **40**, 2409).

Dimerer β-Mesityloxydoxalsäure-äthylester $C_{20}H_{28}O_8 = (C_{10}H_{14}O_4)_2$. *B.* Bei etwa 8-tägigem Stehen des monomeren β-Mesityloxydoxalsäure-äthylesters in Äther, Alkohol oder Methylalkohol am diffusen Tageslicht (FEDERLIN, *A.* **356**, 261). — Monoklin prismatisch (SOMMERFELDT, *A.* **356**, 265; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 771). F: 175° (F.). 100 ccm Äther lösen 0,14 g Ester, 100 ccm Äthylalkohol 0,19 g, 100 ccm Methylalkohol 0,64 g, 100 ccm Benzol 1,67 g und 100 ccm Chloroform 31,62 g (F.). Zeigt keine Eisenchloridreaktion (F.). Läßt sich unverändert sublimieren (F.).

Propylester. Dimere Form $C_{22}H_{32}O_8 = (C_{11}H_{16}O_4)_2$. *B.* Man läßt α-Mesityloxydoxalsäure-propylester (S. 764) in Methylalkohol 3 Monate in diffusem Tageslicht stehen (F., *A.* **356**, 275). — Krystalle (aus Ligroin). F: 111°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. Zeigt keine Eisenchloridreaktion. Läßt sich sublimieren.

Isoamylester. Dimere Form $C_{26}H_{40}O_8 = (C_{13}H_{20}O_4)_2$. *B.* Man läßt α-Mesityloxydoxalsäure-isoamylester (S. 764) in Methylalkohol 4—5 Monate in diffusem Tageslicht stehen (F., *A.* **356**, 277). — Krystalle (aus Ligroin). F: 113—114°.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***2-Methyl-nonen-(2)-dion-(6.8)-säure-(9). α.γ-Dioxo-η-methyl-ζ-octylen-α-carbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 1 Mol.-Gew. Methylheptenon und 1 Mol.-Gew. Oxalester entstehende Natriumsalz wird mit Salzsäure zersetzt (LÉSER, *C. r.* **128**, 108). — Farblose Prismen. F: 49—50° (L., *Bl.* [3] **21**, 515). Schwer löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff (L., *C. r.* **128**, 108). — Beim Erhitzen auf 90—100° entsteht Methyloctenonal (Bd. I, S. 804) (L., *C. r.* **128**, 109). — $AgC_{10}H_{13}O_4$ (L., *C. r.* **128**, 108).

Äthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt unter Abkühlen eine Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 20 Tln. absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Methylheptenon und 1 Mol.-Gew. Oxalester und läßt 2 Tage stehen (LÉSER, *C. r.* **127**, 764). — Kp_{16}: 164—165°. — $Cu(C_{12}H_{17}O_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

2. ***2-Methyl-3-äthylon-4-methylsäure-hexen-(2)-on-(5), β.ε-Dioxo-δ-isopropyliden-hexan-γ-carbonsäure, α.β-Diacetyl-brenzterebinsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 70-stündiges Kochen von Brommesityloxyd (Bd. I, S. 739) mit Natracetessigester in Alkohol; Ausbeute gering (PAULY, LIECK, *B.* **33**, 504). — Dickes Öl. Kp_{18}: 132°. Gibt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die rasch in gelbrot übergeht.

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Propanondisäure, Oxomethandicarbonsäure, Oxomalonsäure, Ketomalonsäure, Mesoxalsäure $C_3H_2O_5 = HO_2C \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. **Propandioldisäure, Dioxymethandicarbonsäure, Dioxymalonsäure** $C_3H_4O_6 = HO_2C \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$, vgl. PETRIEW, *B.* **11**, 414 — *V.* In dem Safte der Stiele von Medicago sativa (EULER, BOLIN, *H.* **61**, 7). — *B.* Entsteht bei der Behandlung des Oxalesters mit Natriumamalgam in Alkohol in Form von Estern als Nebenprodukt (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4944, 4950). Beim Erwärmen von Glycerin mit einer Lösung von Wismutnitrat (CAUSSE, *Bl.* [3] **11**, 694). Aus Glycerin-diacetat oder -triacetat durch konz. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (SEELIG, *B.* **24**, 3471). Beim Kochen von Dibrommalonsäure mit Barytwasser (PETRIEW, *B.* **7**, 402; Ж. **10**, 72). Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Aminomalonsäure mit Jod (BAEYER, *A.* **131**, 298). Bei der Oxydation von Tartronsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 71). Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure mit Silberoxyd (WICHELHAUS, *B.* **1**, 265). Durch Oxydation von Propanonalsäure in alkalischer Lösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd (FEN., RYFFEL, *Soc.* **81**, 433). Als Dimethylaminsalz beim Kochen von Bisdimethylamino-malonsäure-dimethylester mit Wasser (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 1386). Aus Mesoxalanilid-Hydrat durch Verseifung mit Natronlauge (letzte Stufe einer von $CHCl_3$ und $COCl_2$ ausgehenden Synthese) (NEF, *A.* **270**, 293). Beim Schütteln von Dioxymaleinsäure (S. 540—541) mit Wasser und Quecksilberoxyd (FEN., *Soc.* **87**, 813). Beim Kochen von alloxansaurem Barium (S. 772) mit Wasser (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 298, 302; DEICHSEL, *J. pr.* [1] **93**, 195; *J.* **1864**, 640). Aus alloxansaurem Barium mit Natriumnitrit und Salzsäure (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3601). Beim Eintragen einer Alloxanlösung in eine siedende Lösung von essigsaurem Blei (WÖ., LI., *A.* **26**, 299; DEI., *J. pr.* [1] **93**, 194). Beim Erwärmen von Kaffursäure (s. Syst. No. 4172) mit einer konz. Bleiessiglösung (E. FISCHER, *A.* **215**, 283). Der (nicht in reinem Zustande isolierte) Monoäthylester entsteht bei der Oxydation von Isoxazolon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit einem Gemisch von konz. und rauchender Salpetersäure oder mit Brom in alkalischer Lösung (v. PECHMANN, *B.* **24**, 866). — *Darst.* Man sättigt Malonsäurediäthylester mit nitrosen Gasen bei 0°, extrahiert das erhaltene Öl mit kaltem Wasser und engt die wäßr. Lösung im Vakuum über Schwefelsäure ein (CURTISS, *Am.* **35**, 478, 480). Man trägt langsam 13 g Dibrommalonsäure in eine kalte Lösung von 9 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser ein und erwärmt 2—3 Stunden auf dem Wasserbade: Ausbeute 60% an reinem Natriumsalz (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1819).

Zerfließliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_3H_4O_6$. Erweicht bei 110° und schmilzt vollständig bei 119—120° unter schwacher Gasentwicklung (E. FISCHER, *A.* **215**, 283). Schmilzt bei 121° (DENIS, *Am.* **38**, 586). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (PETRIEW, *B.* **7**, 404; Ж. **10**, 73). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 128,3 Cal., bei konstantem Volum: 129,4 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 302). — Die Säure reduziert bei gelindem Erwärmen ammoniakalische Silberlösung unter heftiger Entwicklung von Kohlendioxyd (WÖ., LI., *A.* **26**, 303). Alkalische Kaliumpermanganat-Lösung gibt quantitativ Oxalsäure und CO_2 (DEN., *Am.* **38**, 578). Mesoxalsäure wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam zu Tartronsäure reduziert (DEICHSEL, *J. pr.* [1] **93**, 205; *J.* **1864**, 641). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isonitrosomalonsäure (V. MEYER, AD. MÜLLER, *B.* **16**, 608; GOLDSCHMIDT, V. M., *B.* **16**, 1621). Mesoxalsäure zersetzt sich beim Kochen der konz. wäßr. Lösung in CO_2 und Glyoxylsäure (BÖTTINGER, *A.* **203**, 140; DEN., *Am.* **38**, 586). Mesoxalsaures Silber zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Oxalsäure und Silber (DEI., *J. pr.* [1] **93**, 202; *J.* **1864**, 641). Mesoxalsäure wird durch Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 150° quantitativ in Oxalsäure und Ameisensäure gespalten (DEN., *Am.* **38**, 587). Behandelt man eine wäßr., mit Silberoxyd versetzte Lösung von Mesoxalsäure mit Schwefelwasserstoff, so erhält man neben CO_2 Thioglykolsäure $C_2H_4O_2S$ und Thiodiglykolsäure $C_4H_6O_4S$ (BÖT., *A.* **203**, 141). — Beim Behandeln von mesoxalsaurem Barium mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht Mesoxalsäurediäthylester (ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* **25**, 3614). Mesoxalsäure liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 110° Allantoin $C_4H_6O_3N_4$ (Syst. No. 3774) (MICHAEL, *Am.* **5**, 198). Gibt in wäßr. oder schwach saurer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin das Phenylhydrazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H)_2$ (Syst. No. 2050) (ELBERS, *A.* **227**, 355). — Mesoxalsäure wird durch den Harnsäurebacillus zu Kohlensäure oxydiert (ULPIANI, CINGOLANI, *G.* **34 II**, 387).

$(NH_4)_2C_3H_2O_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (PETRIEW, Ж. **10**, 73; *B.* **11**, 414). — $Na_2C_3H_2O_6$. Blättchen (DEICHSEL, *J. pr.* [1] **93**, 203; *J.* **1864**, 641; PE., Ж. **10**, 73). 100 Tle. Wasser lösen bei 23° etwa 4,2 Tle. Salz (CONRAD, REINBACH,

B. **35**, 1819). — $KC_3H_3O_6 + H_2O$. Zerfließliche Nadeln (CAUSSE, *Bl.* [3] 11, 697). — $Ag_2C_3H_2O_6$. Gelbliche Nadeln (DEI., *J. pr.* [1] **93**, 201; *J.* **1864**, 641). — $CaC_3H_2O_6$. Krystallpulver (PE., Ж. 10, 74). — $CaC_3H_2O_6 + 2H_2O$ (WICHELHAUS, *B.* 1, 265). — $CaC_3H_2O_6 + 3H_2O$ (bei 100°) (FREUND, *B.* 17, 784). Verliert das Wasser teilweise bei 150—160°, zersetzt sich bei 210—220°. — $BaC_3H_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem Wasser (DEI., *J. pr.* [1] **93**, 198; *J.* **1864**, **641**). Verliert bei 105° $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (BÖTTINGER, *A.* **203**, 139). Beginnt bei 120° sich zu zersetzen (PE., Ж. 10, 74). — $PbC_3H_2O_6 + PbO$. Fast unlöslich in Wasser (DEI., *J. pr.* [1] **93**, 200; *J.* **1864**, 641). — $OSbKC_3H_2O_6 + H_2O$. Prismen (CAUSSE, *Bl.* [3] 11, 697). — BiC_3HO_6. Tafeln (CAUSSE, *Bl.* [3] 11, 695).

Funktionelle Derivate der Mesoxalsäure, die lediglich durch Veränderung der Carbonylfunktion entstanden sind.

Diacetoxy-malonsäure $C_7H_8O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diacetoxymalonsäure-diäthylester (S. 771) durch alkoholische Alkalilauge (PETRIEW, *B.* 11, 415; Ж. 10, 78). — Krystalle. F: 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Silbersalz und das Bleisalz sind unlöslich.

Meso-diureid der Mesoxalsäure, Diureido-malonsäure, Uroxansäure $C_5H_8O_6N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2C(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. BEHREND, *A.* **333**, 150; BE., SCHULTZ, *A.* **365**, 23. — *B.* Man oxydiert Harnsäure (Syst. No. 4156) in alkalischer Lösung mit Luft (STÄDELER, *A.* **78**, 287; **80**, 119; STRECKER, *A.* **155**, 177; NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **24**, 503; s. auch MULDER, *B.* **6**, 1011; **8**, 1291) oder besser mit Kaliumpermanganat (in einer Menge entsprechend 1 At.-Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. Harnsäure) (SUNDWICK, *H.*, **20**, 336) und erwärmt die viel überschüssiges Alkali enthaltende Lösung (SU., *H.* **41**, 345; BE., *A.* **333**, 147, 148, 151; BE., SCH., *A.* **365**, 21, 26). — Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (STÄ., *A.* **78**, 288). Verhält sich bei der Titration wie eine starke organische Dicarbonsäure (BE., SCH., *A.* **365**, 24, 32). Löslich in warmer Salpetersäure, anscheinend unter Oxydation (STÄ., *A.* **78**, 289). — Liefert bei andauerndem Schütteln, schneller beim Kochen mit 95%igem Methylalkohol Allantoinsäure $(H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ (S. 599) (BE., SCH., *A.* **365**, 34). Beim Kochen mit Wasser entstehen CO_2, Harnstoff, Allantursäure $C_3H_4O_3N_2$ (s. bei Allantoin, Syst. No. 3774) (MEDICUS, *B.* **9**, 1162; PONOMAREW, Ж. 11, 15; *B.* 11, 2155) und Mesoxalsäure (BE., SCH., *A.* **365**, 31). SUNDWICK (*H.* **20**, 340) erhielt, als er Uroxansäure in alkalischer Lösung 4—6 Stunden kochte und die erkaltete Lösung mit überschüssiger Essigsäure versetzt einige Stunden stehen ließ, einige Male (unter nicht näher erforschten Umständen) das Mononatriumsalz der Oxonsäure $C_4H_5O_4N_3$ (s. bei Harnsäure, Syst. No. 4156). Versetzt man uroxansaures Kalium in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin in der Kälte, so entsteht das neutrale Phenylhydrazinsalz der Uroxansäure, während sich in der Wärme das saure Phenylhydrazinsalz des Mesoxalsäurephenylhydrazons $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)_2$ (Syst. No. 2050) bildet (BE., SCH., *A.* **365**, 28, 30). — Hydroxylaminsalz. Sechsseitige Täfelchen. Zersetzt sich bei 155° (BE., SCH., *A.* **365**, 29). — $Na_2C_5H_6O_6N_4 + 8H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (SU., *H.* **20**, 337). — $K_2C_5H_6O_6N_4 + 3H_2O$. Rhombisch begrenzte Blättchen (aus Wasser) (BE., *A.* **333**, 153; vgl. auch STÄ., *A.* **78**, 292; **80**, 120; STR., *A.* **155**, **179**). — $K_2C_5H_6O_6N_4 + 4H_2O$ (SU., *H.* **20**, 338). — $Ag_2C_5H_6O_6N_4$. Krystallinisch (STR.; vgl. SU., *H.* **20**, 337). — $CaC_5H_6O_6N_4 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (STR.; vgl. SU., *H.* **20**, 340). — $BaC_5H_6O_6N_4 + 3H_2O$. Flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird (SU., *H.* **20**, 339). — $BaC_5H_6O_6N_4 + 5H_2O$. Flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Löslich in siedendem Wasser (STR.). — $PbC_5H_6O_6N_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Schuppen. Unlöslich in Wasser (STÄ., *A.* **78**, 294; **80**, 120; vgl. STR., *A.* 155, 178). — Phenylhydrazinsalz s. Syst. No. 1947.

Propanoximdisäure, Mesoxalsäure-oxim, Oximinomalonsäure, Isonitrosomalonsäure $C_3H_3O_5N = HO\cdot N:C(CO_2H)_2$. *B.* Man stellt durch Einw. von nitrosen Gasen auf Natriummalonester in Alkohol den Isonitrosomalonester dar und verseift diesen durch konzentrierte wäßrige Kalilauge (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 211). Aus Mesoxalsäure in Natronlauge mit salpetersaurem Hydroxylamin und Soda in Wasser (V. MEYER, AD. MÜLLER, *B.* **16**, 608; GOLDSCHMIDT, V. M., *B.* **16**, 1621). Beim Kochen der Isonitroso-cyan-essigsäure (s. S. 774) oder der Furazancarbonsäure $\begin{matrix} O\cdot N:CH \\ N{=\!=}C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 4585) mit wäßriger Kalilauge (WOLFF, GANS, *B.* **24**, 1172). Aus den beiden stereoisomeren $\alpha.\beta$-Dioximinopropionsäuren durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 909, 913). Bei 4-stündigem Erwärmen von Violursäure mit Kalilauge (D: 1,2) im Wasserbade (BAEYER, *A.* **131**, 292). Das Kaliumsalz entsteht neben Methylamin beim Erwärmen von Dimethylviolursäure mit Kalilauge (ANDREASCH, *M.* **16**, 773). — Nadeln. Schmilzt bei 139°

unter Gasentwicklung (W., G., *B.* **24**, 1172). Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech nach vorherigem Schmelzen mit scharfem Knall (BA., *A.* **131**, 293). Sehr leicht löslich in Wasser (BA.). — Das Kaliumsalz gibt in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam Aminomalonsäure (BA.). Isonitrosomalonsäure spaltet beim Behandeln mit kalter konz. Salzsäure Hydroxylamin ab (CERESOLE, *B.* **16**, 1134 Anm.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, H_2O und HCN (BA.). — Die Salze der Isonitrosomalonsäure geben in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung und mit Kupfersalzen einen dunkelolivgrünen Niederschlag (BA.).

$K_2C_3HO_5N + {}^1/_2H_2O$ (BA., *A.* **131**, 294; Co., BI., *A.* **209**, 213). Prismen. Verpufft oberhalb 110° (AN., *M.* **16**, 774). In Wasser sehr leicht löslich (BA.). — $Ag_2C_3HO_5N + {}^1/_2H_2O$ (BA.; Co., BI.). Krystallinisch. Verliert das Krystallwasser nicht bei 110° (BA.). — $PbC_3HO_5N + H_2O$. Prismen (BA.).

[Methyloximino]-malonsäure $C_4H_5O_5N = CH_3\cdot O\cdot N:C(CO_2H)_2$. *B.* Man setzt Oximino-malonester in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Methyljodid um und verseift den erhaltenen öligen [Methyloximino]-malonester durch Kochen mit etwa 20%iger Kalilauge (RATZ, *M.* **25**, 111). Durch Verseifung des [Methyloximino]-malonsäure-diamids (S. 774) mit wäßr. Kalilauge im Wasserdampfstrom (R.). — Nadeln (aus Benzol). F: 90—91°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol und Aceton, leicht in Äther, schwer in Benzol und Chloroform. — $Ag_2C_4H_3O_5N + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Explodiert beim Erhitzen.

Dianhydrid der Bis-[hydroxymercuri]-malonsäure $C_3O_4Hg_2$ = $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{Hg}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{Hg}>O$ (?). *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 1,5 g Malonsäure in 8 ccm Wasser zu 40 ccm einer Mercurisulfatlösung, die aus 10 g Quecksilberoxyd in 10 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser bereitet wird (BIILMANN, *B.* **35**, 2581). — Krystalle mit 3 Mol. Wasser. Unlöslich in Wasser, Alkohol, leicht löslich in Alkalien. — Wird in Sodalösung von Permanganat in der Kälte oxydiert. Schwefelammonium fällt aus den alkalischen Lösungen Quecksilbersulfid. Löst sich in Ammoniak nur teilweise, dagegen in Salmiak vollständig; aus der Salmiaklösung fällt Ammoniak Quecksilberamidchlorid. Wird in Jodkalium-Lösung mit alkalischer Reaktion gelöst.

Salzartige Verbindungen aus Mercurimalonsäure $Hg:C(CO_2H)_2$ **und Bis-[hydroxymercuri]-malonsäure** $(HO\cdot Hg)_2C(CO_2H)_2$.

Verbindung $C_{15}H_4O_{20}Hg_8$ = $(HO_2C)_2C\left[Hg\cdot O\cdot CO\cdot C(:Hg)\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot C(CO_2H)<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{CO}>O\right]_2$ (?). *B.* Aus 6 g Malonsäure in 30 ccm Wasser mit 25 ccm einer Mercurisulfatlösung, die aus 10 g Quecksilberoxyd in 10 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser bereitet wird (BIILMANN, *B.* **35**, 2583). — Mikrokrystallinischer Niederschlag. Enthält 16 Mol. Krystallwasser. — Unlöslich in Wasser, Alkohol. Löst sich in Jodkaliumlösung mit alkalischer Reaktion.

Verbindung $C_9H_2O_{12}Hg_5$ = $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{CO}>C(CO_2H)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot C(:Hg)\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot C(CO_2H)<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{CO}>O$ (?). *B.* Aus 6 g Malonsäure in 30 ccm Wasser mit 50 ccm einer Mercurisulfatlösung, die aus 10 g Quecksilberoxyd in 10 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser bereitet wird (BIILMANN, *B.* **35**, 2582). Man trägt Quecksilberoxyd in eine siedende Lösung von Malonsäure in Natronlauge ein, säuert nach vollständiger Lösung des Oxyds an und erwärmt auf dem Wasserbade (BIILMANN, J. WITT, *B.* **42**, 1067). — Mikrokrystallinischer Niederschlag. Enthält 8 Mol. Krystallwasser (B.). Unlöslich in Wasser, Alkohol (B.). Löst sich in Jodkaliumlösung mit alkalischer Reaktion (B.).

Funktionelle Derivate der Mesoxalsäure, die durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxyl- und der Carbonylfunktion) entstanden sind.

Oxomalonsäure-dimethylester $C_5H_6O_5 = OC(CO_2\cdot CH_3)_2$ **und sein Hydrat, Dioxymalonsäure-dimethylester** $C_5H_8O_6 = (HO)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man sättigt Malonsäuredimethylester unter Kühlung durch eine Kältemischung mit den nitrosen Gasen, die bei der Einw. von Salpetersäure auf arsenige Säure entstehen (CURTISS, TARNOWSKI, *Am. Soc.* **30**, 1266). Durch Einw. nitroser Gase, die bei der Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure durch Wasser erhalten werden, auf eine Lösung von Malonsäuredimethylester in absolutem Äther und Essigsäureanhydrid (SCHMITT, *C. r.* **140**, 1400; *A. ch.* [8] **12**, 408). Beim Destillieren des Bromnitromalonsäuredimethylesters (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* **37**, 1781). Durch Einw. von Stickstoffperoxyd, das bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Bleikammerkrystallen und geschmolzenem Natriumnitrat erhalten wird, auf Oximinomalonsäuredimethyl-

ester bei 0° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **137**, 198; *Bl.* [3] **29**, 965). — Man erhält den wasserfreien Dimethylester, wenn man das Hydrat mit Phosphorpentoxyd mischt, 24 Stunden stehen läßt und dann unter vermindertem Druck destilliert (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **31**, 1054). In Gegenwart von Wasser geht der wasserfreie Dimethylester in das Hydrat über (WI., H., *B.* **37**, 1781; C., T., *Am. Soc.* **30**, 1266).

Der Oxomalonsäuredimethylester ist ein gelbgrünes Öl (C., SP.). Kp_{40}: 106° (C., SP.). D^{27}: 1,2464 (C., SP.). Der Dioxymalonsäuredimethylester krystallisiert aus Benzol in wasserklaren Tafeln oder Säulen, aus Ligroin in weißen Nadeln. F: 77,5° (WI., H.), 79° (C., T.), 81° (B., WA.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, heißem Benzol (WI.; H.; C., T.). — Oxomalonsäuredimethylester nimmt Chlorwasserstoff bei —15° unter Bildung von Chlor-tartronsäure-dimethylester auf (C., SP.). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht der Oximinomalonsäuredimethylester (C., T.). Bei der Umsetzung mit Hydrazincarbonat entsteht ein Hydrazinderivat $C_{10}H_{16}O_{10}N_2$ (s. u.) (C., T.). Oxomalonsäuredimethylester geht bei der Einw. von absolutem Alkohol in den Äthoxy-tartronsäure-dimethylester (s. u.) über (C., SP.). Bei der Umsetzung mit Guajacol in Eisessig entsteht in Gegenwart von Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich [p-Oxy-m-methoxy-phenyl]-tartronsäuredimethylester, in der Wärme vorzugsweise Bis-[p-oxy-m-methoxy-phenyl]-malonsäure-dimethylester (GUYOT, ERY, *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 906).

Äthoxy-tartronsäure-dimethylester $C_7H_{12}O_6 = C_2H_5\cdot O\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von absolutem Alkohol auf Oxomalonsäuredimethylester (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **31**, 1055). Aus Chlortartronsäuredimethylester (s. u.) und Alkohol (C., SP.). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 58° unter partiellem Zerfall in Alkohol und Oxomalonsäuredimethylester.

Chlor-tartronsäure-dimethylester $C_5H_7O_5Cl = HO\cdot CCl(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Oxomalonsäuredimethylester bei —15° (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **31**, 1055). — Krystallkugeln. Schmilzt bei etwa 42°. — Geht an feuchter Luft in Dioxy-malonsäuredimethylester über. Liefert mit Alkohol den Äthoxytartronsäuredimethylester (s. o.).

Brom-tartronsäure-dimethylester $C_5H_7O_5Br = HO\cdot CBr(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in Oxomalonsäuredimethylester bei —15° (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **31**, 1056). — Prismen. Schmilzt bei etwa 30°. Leicht löslich in trocknem Äther, löslich in Benzol. Spaltet bei 40° HBr ab und geht in Oxomalonsäuredimethylester über.

Oximinomalonsäure-dimethylester, Isonitrosomalonsäure-dimethylester $C_5H_7O_5N = HO\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäuredimethylester, Natriummethylat und Methylnitrit in Methylalkohol (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **137**, 198; *Bl.* [3] **29**, 962). Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Dioxymalonsäuredimethylester (CURTISS, TARNOWSKI, *Am. Soc.* **30**, 1269). Beim Behandeln von Isonitrosocyanessigsäure-methylester mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (MULLER, *A. ch.* [7] **1**, 535). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 64° (CUR., T.), 66—67° (M.), 67° (B., W.). Kp_{16}: 168° (B., W.); Kp_{45}: 165—169° (CUR., T.). Sehr leicht löslich in Wasser (M.), leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Ligroin (CUR., T.). — Gibt in warmer wasserfreier Ameisensäure mit Zink [Formyl-amino]-malonsäure-dimethylester (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 733). Reduziert man mit Zink und 80%iger Essigsäure, so entsteht Glykokoll (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 734). Beim Einleiten von Stickstoffperoxyd in Isonitrosomalonsäuredimethylester bei 0° entstehen Oxomalonsäuredimethylester, dessen Hydrat und wenig Nitromalonsäuredimethylester (B., W.). — $NaC_5H_6O_5N + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (B., W.).

Hydrazinderivat aus Dioxymalonsäuredimethylester $C_{10}H_{16}O_{10}N_2 = (CH_3\cdot O_2C)_2C(OH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$ oder $H_2N\cdot N[C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dioxymalonsäuredimethylester mittels einer wäßr. Lösung von kohlensaurem Hydrazin, die man durch Umsetzen von schwefelsaurem Hydrazin mit Sodalösung erhält (CURTISS, TARNOWSKI, *Am. Soc.* **30**, 1267). — Weiß, feinkörnig. F: 154—155° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, in der Wärme leicht löslich in Aceton, Essigester, Alkohol und Methylalkohol. Löst sich in verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure, in Essigsäure, wäßr. Lösungen von Ätzalkalien und heißer Sodalösung. — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte langsam, in der Wärme schnell. Reduziert Quecksilberoxyd sehr langsam. Bei der Einw. von Benzaldehyd entsteht Benzalazin.

Oxomalonsäure-diäthylester $C_7H_{10}O_5 = OC(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ **und sein Hydrat, Dioxymalonsäure-diäthylester** $C_7H_{12}O_6 = (HO)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim plötzlichen Erhitzen von Äthyloxalsäureanhydrid (Bd. II, S. 541) auf 240° (MOL, *R.* **26**, 391). Durch Einw. der aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten nitrosen Gase auf Malonsäurediäthylester bei —15° (CURTISS, *Am.* **33**, 603). Bei der Einw. nitroser Gase, die bei der Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure durch Wasser erhalten werden, auf eine Lösung von Malonsäurediäthylester in absolutem Äther und Essigsäureanhydrid (SCHMITT, *C. r.* **140**, 1400; *A. ch.*

[8] **12**, 408). Man erhitzt Bromnitromalonsäurediäthylester, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* **37**, 1782). Man läßt auf Acetoxymalonsäurediäthylester, der auf 110° erhitzt wird, Brom einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* **25**, 3616; vgl. CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 3000). Aus mesoxalsaurem Barium und absolutem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (A., PAR., *B.* **25**, 3614). Aus dem Silbersalz der Dioxymalonsäure mit Äthyljodid (PETRIEW, Ж. **10**, 75; vgl. DEICHSEL, *J. pr.* [1] **93**, 204; *J.* **1864**, 641). Durch Einw. von Stickstoffperoxyd, das bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Bleikammerkrystallen und geschmolzenem Natriumnitrat erhalten wird, auf Isonitrosomalonsäurediäthylester bei 0° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **137**, 197; *Bl.* [3] **29**, 963). Bei der Destillation von Dioxobernsteinsäurediäthylester (A., PAULY, *B.* **27**, 1305). — Man erhält den wasserfreien Diäthylester, wenn man sein Hydrat im Vakuum destilliert (A., PAR., *B.* **25**, 3615). In Gegenwart von Wasser geht der wasserfreie Diäthylester in das Hydrat über (A., PAR., *B.* **25**, 3615).

Darst. Man sättigt Malonsäurediäthylester bei 0° mit nitrosen Gasen, die bei der Einw. von Salpetersäure auf arsenige Säure entstehen, und läßt das Reaktionsprodukt mehrere Stunden bei 0° und dann etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das so erhaltene grüne Öl enthält in der Hauptsache den wasserfreien Oxomalonsäurediäthylester und sein Hydrat, daneben geringe Mengen von Oxalsäure und ihrem Ester, von Essigsäure und ihrem Ester, sowie von Isonitrosomalonsäurediäthylester. Unterwirft man das Rohprodukt der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck, so destilliert unter 70 mm Druck gegen 125° Dioxymalonsäurediäthylester und darauf, unter 42—50 mm Druck gegen 126—133°, Oxomalonsäurediäthylester (CURTISS, *Am.* **35**, 478).

Der Oxomalonsäurediäthylester ist ein hellgrünlichgelbes Öl. Siedet bei 208—210° (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 26), bei etwa 210° (MOL, *R.* **26**, 391), bei etwa 220° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 3000); Kp_{50}: 140—145° (CON., BR., *B.* **24**, 3000); Kp_{42-50}: 126—133° (CUR., *Am.* **35**, 479); Kp_{30}: 125—130°; Kp_{20}: 106—107° (SCHMITT, *A. ch.* [8] **12**, 411); Kp_{14}: 100—101° (A., PAR., *B.* **25**, 3614). D_{15}^{15}: 1,1358 (A., PAR., *B.* **25**, 3614). — Der Dioxymalonsäurediäthylester ist weiß (vgl. A., PAR., *B.* **25**, 3615); er krystallisiert aus Benzol und aus Ligroin in Tafeln oder auch in beiderseits zugespitzten Pyramiden, aus Chloroform oder Aceton in Prismen. F: 57° (CON., BR., *B.* **24**, 3000; WI., H., *B.* **37**, 1783). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser mit schwach saurer Reaktion (WI., H.). 1 g Wasser löst bei 22° 1,3 g Dioxymalonsäurediäthylester (CUR., *Am.* **35**, 480). Leicht löslich in Äther, Chloroform, absolutem Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (CUR.). 1 ccm Benzol löst bei 22° 0,2 g; 1 g Malonsäurediäthylester löst 0,6 g (CUR.).

Oxomalonsäureester liefert beim Erhitzen unter Atmosphärendruck auf 180° bis zur Beendigung der Kohlenoxydentwicklung Oxalester neben teerartigen Zersetzungsprodukten (A., PAULY, *B.* **27**, 1305). Durch Einw. von Ammoniak auf Dioxymalonsäureester in Benzol bei Gegenwart von Zinkchlorid entsteht der Imino-bis-[tartronsäurediäthylester] (S. 771) (CUR., *Am.* **35**, 356). Bei der Einw. von kohlensaurem Hydrazin in Wasser entsteht ein Hydrazinderivat $C_{14}H_{24}O_{10}N_2$ (S. 771) (CUR., KOCH, BARTELLS, *Am. Soc.* **31**, 417). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol wurde unter gewissen Bedingungen eine Verbindung $(C_4H_{13}O_5N_2)_x$ (farblose Nadeln; zersetzt sich bei 125—135°) erhalten (CUR., K., BA., *Am. Soc.* **31**, 421). — Bei der Umsetzung von Oxomalonsäureester mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure wird ein Gemisch von Phenyltartronsäurediäthylester und Diphenylmalonsäurediäthylester erhalten; analog reagieren andere aromatische Kohlenwasserstoffe, sowie Phenoläther (GUYOT, ESTÉVA, *C. r.* **148**, 564, 719). Bei der Einw. von Cyanessigsäureestern auf Dioxymalonsäureester in Gegenwart von Piperidin entstehen, je nach den Bedingungen, Verbindungen $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C\!:\!C(CN) \cdot CO_2R$ oder $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C[CH(CN) \cdot CO_2R]_2$ (SCHMITT, *C. r.* **140**, 1401; *A. ch.* [8] **12**, 413). Bei der Behandlung mit salzsaurem Guanidin und Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung entsteht Dioxymalonsäure-äthylester-guanidid $H_2N \cdot C(\!:\!NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3602). Bei der Umsetzung mit 2 Mol.-Gew. Anilin in essigsaurer Lösung wird Dianilinomalonsäurediäthylester erhalten (SCH., *C. r.* **141**, 48; *A. ch.* [8] **12**, 430). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin in Eisessig auf 100° entsteht [p-Dimethylamino-phenyl]-tartronsäure-diäthylester (GUYOT, MICHEL, *C. r.* **148**, 230). Die Reaktion von überschüssigem Methylmagnesiumbromid auf Oxomalonsäurediäthylester in Äther führt zu Dioxytetramethylaceton (Bd. I, S. 850) (HENRY, *C. r.* **144**, 1200; LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 27). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther wird Oxy-diäthylbrenztraubensäureäthylester $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ neben öligen Produkten erhalten (LEMAIRE).

Diäthoxy-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man läßt 95,8 g Dibrommalonsäureester in 30 ccm Alkohol zu einer Lösung von 13,8 g Natrium in 225 ccm Alkohol langsam zutropfen, indem man die Temperatur auf 48—50° hält (CURTISS, *Am.* **19**, 696; vgl. BISCHOFF, *B.* **30**, 490). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 43—44° (B.; C.). Siedet bei 225° unter geringer Zersetzung (C.); Kp_{762}: 228° (B.). Leicht löslich in Alkohol

(C.). Reduziert ammoniakalisches Silbernitrat bei langem Kochen (C.). Gibt mit Natriumäthylat ein Natriumsalz (C.).

Diacetoxy-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dioxymalonsäurediäthylester und Acetylchlorid (PETRIEW, *B.* 11, 415; Ж. 10, 77). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 145° unter Zersetzung. — Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Schüttelt man den Ester mit schwacher alkoholischer Alkalilauge, so tritt Spaltung in Alkohol und Diacetoxy-malonsäure (S. 767) ein.

Imino-bis-[tartronsäure-diäthylester] $C_{14}H_{23}O_{10}N = HN[C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man löst 7,6 g Dioxymalonsäurediäthylester in 120 ccm Benzol, fügt 70 g Zinkchlorid hinzu und leitet bei einer dem Erstarrungspunkt des Lösungsmittels naheliegenden Temperatur trocknes Ammoniak ein (CURTISS, *Am.* 35, 356). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Äther). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 103—105° unter Abspaltung von NH_3. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol, Essigester, sehr leicht in Aceton und Chloroform. Wird durch Wasser sehr leicht in NH_3 und Dioxymalonester gespalten.

Oximinomalonsäure-diäthylester, Isonitrosomalonsäure-diäthylester $C_7H_{11}O_5N = HO \cdot N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. nitroser Gase (aus arseniger Säure und Salpetersäure) auf Natriummalonester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 211) unter Eiskühlung (RATZ, *M.* 25, 75). Durch Einleiten von Methylnitrit in eine alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat bei 20—30° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 137, 197; *Bl.* [3] 29, 961). Bei 4—5-stündigem Erhitzen von 21 g $a.\beta$-Dioxy-äthan-$a.a.\beta$-tricarbonsäure-triäthylester mit wäßr. Hydroxylaminlösung (dargestellt durch Sättigen von 15,5 g salzsaurem Hydroxylamin mit Natriumcarbonat) auf dem Wasserbade (STEYRER, SENG, *M.* 17, 632). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 172° (BOU., W.). D_4^0: 1,206 (BOU., W.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit den organischen Lösungsmitteln (BOU., W.). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* 89, 972. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe (CONRAD, BISCHOFF; BOU., W.). Das saure Natriumsalz gibt bei der Elektrolyse Dinitrosoäthantetracarbonsäureester $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(NO) \cdot C(NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (ULPIANI, RODANO, *R. A. L.* [5] 14 II, 602; *G.* 36 II, 81). Liefert beim Behandeln mit Stickstoffperoxyd bei 0° Mesoxalsäurediäthylester und Nitromalonsäurediäthylester (BOU., W., *Bl.* [3] 29, 963). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 95° bis 100° das Ammoniumsalz des Isonitrosomalonsäure-diamids (RATZ, *M.* 25, 76). Wäßr. Kalilauge verseift zu Isonitrosomalonsäure (C., BI.). Isonitrosomalonester liefert in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Methyljodid einen öligen Methyläther, bei dessen Verseifung mit Kalilauge [Methyloximino-]-malonsäure entsteht (RATZ, *M.* 25, 111).

$NaC_7H_{10}O_5N + C_7H_{11}O_5N$. Weiße Nadeln (aus absolutem Alkohol). Gibt mit Wasser den Isonitrosomalonsäure-diäthylester und die gelbe Lösung des neutralen Natriumsalzes des Isonitrosomalonsäure-diäthylesters (BOU., W., *C. r.* 137, 197; *Bl.* [3] 29, 962).

Hydrazinderivat aus Dioxymalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_{10}N_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ oder $H_2N \cdot N[C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man gibt eine wäßr. Hydrazincarbonatlösung, die man aus 5,3 g entwässerter Soda und 6,5 g Hydrazinsulfat in 30 ccm Wasser bereitet, zu einem Gemisch von 19,2 g Dioxymalonsäurediäthylester und 10 ccm Wasser (CURTISS, KOCH, BARTELLS, *Am. Soc.* 31, 417). — Bitter schmeckende Krystalle. F: 58°. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, schwer in kaltem Ligroin und kaltem Schwefelkohlenstoff. — Reduziert Silbernitrat und Platinchlorid. Geht beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure oder bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von Wasser in ein öliges Produkt über. Gibt in Benzol mit Quecksilberoxyd den Dioxymalonsäurediäthylester. Bei Einw. von Äthylnitrit in wäßr. oder alkoholischer Lösung entsteht Dioxymalonsäurediäthylester neben geringen Mengen einer bei 253° schmelzenden Verbindung. Bei Einw. von Benzaldehyd in absolutem Methylalkohol wird Benzalazin, bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge oder von Benzoesäureanhydrid in Äther symm. Dibenzoylhydrazin erhalten.

Bis-[hydroxymercuri]-malonsäure-diäthylester $C_7H_{12}O_6Hg_2 = (HO \cdot Hg)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das essigsaure Salz wird erhalten, wenn man Malonsäurediäthylester mit einer wäßr. Lösung von Mercuriacetat schüttelt, filtriert, das Filtrat einen Augenblick auf 80° erwärmt und dann sofort mit Wasser kühlt (BIILMANN, *B.* 35, 2580). Das Sulfat entsteht aus dem essigsauren Salz durch Übergießen mit 10%iger Schwefelsäure (B.). — **Chlorid** $(ClHg)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Weißer, sehr wenig löslicher Niederschlag (B.). — **Sulfat** $O_2S(O \cdot Hg)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Weiß. Krystallinisch. In Wasser leicht löslich (B.). — **Essigsaures Salz** $(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Kann aus Methylalkohol oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden. Ist in Mineralsäuren leicht löslich. Wird von siedenden Alkalien anscheinend unter Verseifung gelöst. Wird von wäßr. Kaliumjodidlösung unter Bildung von Kaliumhydroxyd zersetzt (B.).

Oximinomalonsäure-methylester-bromid $C_4H_4O_4NBr = CH_3\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot COBr$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 3.4-Dibrom-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester, Syst. No. 3276.

Propandiolamidsäure, Dioxymalonsäure-monoamid $C_3H_5O_5N = HO_2C\cdot C(OH)_2\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Petriew, *B.* 11, 414; Ж. **10**, 61. — *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Mesoxalsäure in Alkohol durch wäßr. Ammoniak (Deichsel, *J. pr.* [1] **93**, 203; *J.* **1864**, 641). — Ammoniumsalz $NH_4C_3H_4O_5N$. Körnige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft rot.

Oxomalonsäure-monoureid, Oxomalonureidsäure, Oxomalonursäure, Alloxansäure[1]) $C_4H_4O_5N_2 = HO_2C\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von ätzenden Alkalien und Erdalkalien auf Alloxan (Wöhler, Liebig, *A.* **26**, 292; Schlieper, *A.* **55**, 272). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf pseudoharnsaures Kalium (Piloty, Finckh, *A.* **333**, 92). — Isolierung der freien Alloxansäure aus dem Bariumsalz: Schlieper, *A.* **55**, 263, aus dem Calciumsalz: Städeler, *A.* **97**, 122. — Triklin pinakoidal (Keferstein, *Ann. d. Physik* **99**, 285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 553). Schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen und verkohlt schließlich (Sch., *A.* **55**, 264). Leicht löslich in Wasser; löslich in 5—6 Tln. Alkohol, schwerer löslich in Äther (Sch., *A.* **55**, 264). Beim Kochen von alloxansaurem Barium mit Kaliumnitrit und Essigsäure wird Oxalsäure gebildet (Gibbs, *A. Spl.* **7**, 335). Beim Erwärmen von Alloxansäure mit Salpetersäure entsteht Parabansäure (Sch., *A.* **55**, 264). Alloxansäure liefert beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade Hydantoin (Baeyer, *A.* **119**, 127; **130**, 159). Beim Kochen von Alloxansäure mit Wasser entstehen neben CO_2 Allantursäure (s. bei Allantoin, Syst. No. 3774), Leukotursäure (s. u.) und Hydantoin (Schlieper, *A.* **56**, 1; Baeyer, *A.* **119**, 126). Alloxansaures Barium zerfällt beim Kochen mit Wasser in mesoxalsaures Barium und Harnstoff (W., L.). Alloxansäure löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffentwicklung (Sch., *A.* **55**, 264). — Alloxansäure wird durch den Harnsäurebacillus zu Harnstoff und Kohlensäure vergoren (Ulpiani, Cingolani, *G.* **34 II**, 399).

$NH_4C_4H_3O_5N_2$. Krystalle. Löslich in 3—4 Tln. Wasser, unlöslich in Alkohol (Sch., *A.* **55**, 270). — $KC_4H_3O_5N_2$. Krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Sch., *A.* **55**, 267). — $K_2C_4H_2O_5N_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Sch., *A.* **55**, 265). Reagiert stark alkalisch (Piloty, Finckh, *A.* **333**, 90 Anm.). — $CuC_4H_2O_5N_2 + 4H_2O$. Blaue Krystalle. Löslich in 5—6 Tln. Wasser (Sch., *A.* **55**, 293). — $CuC_4H_2O_5N_2 + CuO + H_2O$. Bläulich grünes Pulver (Sch., *A.* **55**, 295). — $Ag_2C_4H_2O_5N_2$. Weißer Niederschlag (W., L., *A.* **26**, 294). — $MgC_4H_2O_5N_2 + 5H_2O$. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol (Sch., *A.* **55**, 278). — $Ca(C_4H_3O_5N_2)_2 + 6H_2O$ Krystalle (St., *A.* **97**, 121). — $CaC_4H_2O_5N_2 + 5H_2O$. Krystalle (Sch., *A.* **55**, 276). — $SrC_4H_2O_5N_2 + 4H_2O$. Nadeln (W., L., *A.* **26**, 297). — $Ba(C_4H_3O_5N_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. In Wasser löslicher als das neutrale Bariumsalz (Sch., *A.* **55**, 273). — $BaC_4H_2O_5N_2 + 4^1/_2 H_2O$. Prismen. Verliert bei 120° 4 H_2O, wird bei 150° wasserfrei (W., L., *A.* **26**, 296). — $Zn(C_4H_3O_5N_2)_2 + 4H_2O$ (Sch., *A.* **55**, 283). — $2ZnC_4H_2O_5N_2 + ZnO + 8H_2O$ (Sch., *A.* **55**, 281). — $HgC_4H_2O_5N_2 + 3H_2O$ (Sch., *A.* **55**, 288). — $Pb(C_4H_3O_5N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (Sch., *A.* **55**, 290). — $2PbC_4H_2O_5N_2 + Pb(C_4H_3O_5N_2)_2 + 7H_2O$ Pulver (Sch., *A.* **55**, 291). — $PbC_4H_2O_5N_2 + H_2O$. Pulver (Sch., *A.* **55**, 293). — $2PbC_4H_2O_5N_2 + PbO + H_2O$. Pulver (Sch., *A.* **55**, 289). — $NiC_4H_2O_5N_2 + 2H_2O$. Weißgrünes Krystallpulver (Sch., *A.* **55**, 284).

Oxalantin, Leukotursäure $C_6H_6O_6N_4$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten in kleiner Menge bei längerem Kochen von Alloxansäure mit Wasser (Schlieper, *A.* **56**, 2). Bei der Reduktion von Parabansäure mit Zink und Salzsäure in der Kälte (Limpricht, *A.* **111**, 134; Baeyer, *A.* **117**, 178; **119**, 126). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (L.). — Löst sich leicht in Alkalien und wird von diesen unter Bildung von Ammoniak und Oxalsäure zersetzt (Sch.). Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert (Sch.). Gibt mit Ammoniak ein Ammoniumsalz, das mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag liefert; dieser zersetzt sich beim Erwärmen mit der Lösung unter Bildung von Silber und Oxalsäure (Sch.).

Isoalloxansäure $C_4H_4O_5N_2$ (?) s. bei Alloxan, Syst. No. 3627.

Propanoximamidsäure, Oximinomalonsäure-monoamid, Isonitrosomalonsäure-monoamid $C_3H_4O_4N_2 = HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht in zwei Formen beim Er-

---

[1]) Nach dem für die 4. Aufl. geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) haben Biltz, Heyn und Bergius (*A.* **413**, 68) gezeigt, daß der Alloxansäure die Struktur einer 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäure $CO<\begin{matrix}NH\cdot C(OH)\cdot CO_2H\\ NH\cdot CO\end{matrix}$ zukommt.

hitzen von Oximinomalonsäurediamid mit verdünnter Kalilauge; man trennt durch siedendes Benzol, in welchem die α-Form leichter löslich ist als die β-Form (RATZ, *M.* **25**, 83).

α-Form. Weiße krystallinische Masse (aus Alkohol). Zersetzungspunkt: 139,5—140°. 1 Tl. löst sich bei 20° in 3,08 Tln. absolutem Alkohol. — Wird von wäßr. Kalilauge verseift. Wird von verdünnter Schwefelsäure bei 100° unter Bildung von HCN zersetzt. Gibt mit Ferrochlorid und Natriumacetat oder einem Überschuß von Natronlauge eine Violettfärbung.

β-Form. Gelbliche Drusen Zersetzungspunkt: 139—140°. Zeigt die gleichen chemischen Eigenschaften wie die α-Form.

[Methyloximino]-malonsäure-monoamid $C_4H_6O_4N_2 = HO_2C \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei teilweiser Verseifung des [Methyloximino]-malonsäurediamids durch wäßrige Kalilauge (RATZ, *M.* **25**, 106). — Krystallpulver (aus absolutem Alkohol). F: 137—138° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — $AgC_4H_5O_4N_2$. Prismen (aus Wasser).

Oxomalonsäure-äthylester-guanidid $C_6H_9O_4N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und sein Hydrat, **Dioxymalonsäure-äthylester-guanidid** $C_6H_{11}O_5N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dioxymalonsäure-diäthylester und salzsaurem Guanidin bei Gegenwart von Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3602). — Das Hydrat krystallisiert in sechsseitigen Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 195° gelb, verkohlt bei noch höherer Temperatur. Spaltet beim Erhitzen auf 105° 1 Mol. Wasser ab unter Übergang in Oxomalonsäure-äthylester-guanidid $C_6H_9O_4N_3$.

Propandioldiamid, Dioxymalonsäurediamid $C_3H_6O_4N_2 = (HO)_2C(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Dioxymalonsäurediäthylester und wäßr. Ammoniak (PETRIEW, Ж. **10**, 76). — Gelbliche zerfließliche Tafeln.

Iminomalonsäure-diamid $C_3H_5O_2N_3 = HN:C(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Diaminomalonsäurediamid auf 90—100° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 3003). — Leicht löslich in Wasser.

Diaminomalonsäure-diamid $C_3H_8O_2N_4 = (H_2N)_2C(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Neben Dibromacetamid beim Versetzen von (1 Tl.) Dibrommalonsäurediäthylester mit (1½ Tln.) gut gekühltem, konz., alkoholischem Ammoniak (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* **24**, 3002). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Verliert bei 90—100° 1 Mol. Ammoniak unter Bildung des Iminomalonsäurediamids. Löst sich in Wasser unter Entstehung von Ammoniumcarbonat.

Propanoximdiamid, Oximinomalonsäure-diamid, Isonitrosomalonsäure-diamid $C_3H_5O_3N_3 = HO \cdot N:C(CO \cdot NH_2)_2$ *B.* Man setzt Eisessig zu einer wäßr. Lösung von Malonsäurediamid und Natriumnitrit (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 731). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Malonsäurediamid (WHITELEY, *Soc.* **77**, 1040; **83**, 32). Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Dibrommalonsäurediamid (W., *Soc.* **77**, 1043). Neben anderen Produkten beim Kochen von Nitromalonsäurediamid mit Wasser (RATZ, *M.* **25**, 63, 688). Bei der Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf Oximinomalonsäuredimethylester (C., SCH., *B.* **42**, 732) oder auf Oximinomalonsäure-diäthylester (W., *Soc.* **77**, 1043). Beim Erhitzen von Oximinomalonsäure-diäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 95—100° im geschlossenen Rohr (RATZ, *M.* **25**, 76). — Weiße (vgl. C., SCH., *B.* **42**, 732) Krystalle (aus heißem Wasser). F: 170—172° (Zers.) (R., *M.* **25**, 67), 187° (Zers.) (W., *Soc.* **77**, 1040; C., SCH., *B.* **42**, 732). 100 Tle. Wasser lösen bei 26° etwa 12 Tle. (C., SCH.). Leicht löslich in siedendem Essigester, Essigsäure und Ameisensäure (C., SCH.), löslich in Aceton (W., *Soc.* **77**, 1040); schwer löslich in Äther und absolutem Alkohol (C., SCH.); unlöslich in Petroläther (W., *Soc.* **77**, 1040) und in Benzol (C., SCH.). Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien gelb (C., SCH.). Sie gibt mit Ferrosulfat und Natronhydrat oder Natriumacetat eine purpurrote bis tiefblaue Färbung, die durch einen Überschuß eines dieser Reagenzien wieder verschwindet (C., SCH.). — Oximinomalonsäure-diamid liefert mit Zinkstaub und Ameisensäure [Formylamino]-malonsäure-diamid (C., SCH.). Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht Nitrosonitromalonsäure-diamid (Bd. II, S. 600) (W., *Soc.* **77**, 1043). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Blausäure (R., *M.* **25**, 70). Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge entsteht Oximinomalonsäure-monoamid (S 772) in zwei Formen (R., *M.* **25**, 82).

$NH_4C_3H_4O_3N_3$. Gelbe Nadeln (aus 70%igem Alkohol). Schmilzt bei 168° unter Entwicklung von Ammoniak (R., *M.* **25**, 76). F: 175° (C., SCH.). Sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (R.). — $KC_3H_4O_3N_3$. Gelbe Nadeln (W., *Soc.* **77**, 1041). — $Cu(C_3H_4O_3N_3)_2 + H_2O$. Grüne Nadeln (R., *M.* **25**, 67, 68). — $AgC_3H_4O_3N_3$ (W., *Soc.* **77**, 1041). Gelbe Nadeln (R., *M.* **25**, 67). — $AgC_3H_4O_3N_4 + 2NH_3$. Dunkelgelbe Krystalle (W., *Soc.* **83**, 33). — $Fe(C_3H_4O_3N_3)_2 + KC_3H_4O_3N_3$. Bronzeglänzende purpurfarbene Prismen. Löslich in Wasser mit violetter Farbe (W., *Soc.* **77**, 1041).

[Methyloximino]-malonsäure-diamid $C_4H_7O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot N:C(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Oximinomalonsäure-diamids und Methyljodid in Alkohol (RATZ, *M.* **25**, 72). — Nadeln. F: 143,5—144,5°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol; löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge das [Methyloximino]-malonsäure-monoamid und die [Methyloximino]-malonsäure.

[Äthyloximino]-malonsäure-diamid $C_5H_9O_3N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot N:C(CO\cdot NH_2)_2$. Oktaeder. F: 150—151° (WHITELEY, *Soc.* **77**, 1042). Leicht löslich in Wasser unter Rückbildung von Oximinomalonsäure-diamid (W.). Gibt mit Ferrosalzen keine Violettfärbung (RATZ, *M.* **25**, 72).

[Acetyloximino]-malonsäure-diamid $C_5H_7O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CO\cdot NH_2)_2$. Prismen. F: 190° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. In heißem Wasser löslich unter Abspaltung der Acetylgruppe (WHITELEY, *Soc.* **77**, 1041).

Oximinomalonyl-bis-[carbamidsäure-äthylester], Isonitrosomalonyldiurethan $C_9H_{13}O_7N_3 = HO\cdot N:C(CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 7,2 g Malonyldiurethan mit 60 ccm n-Natriumnitritlösung, kühlt ab und säuert mit der berechneten Menge Salzsäure an (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 735). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204°. Löslich in Natronlauge ohne Färbung, in Ammoniak mit gelber Farbe. Die verdünnte wäßr. Lösung gibt mit Natronlauge und Eisenvitriol einen tiefblauen Niederschlag; der Überschuß eines der Agenzien zerstört die Färbung. — Gibt beim Erhitzen mit verdünntem wäßr. Ammoniak ein Gemisch von Urethan, Oximinomalonsäure-diamid und violursaurem Ammonium.

Nitromalonsäurediamid $C_3H_5O_4N_3 = O_2N\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$ bezw. $HO\cdot ON:C(CO\cdot NH_2)_2$ s. Bd. II, S. 597.

Hydrazon des Oxomalonsäurediamids, Mesoxalsäure-diamid-hydrazon $C_3H_6O_2N_4 = H_2N\cdot N:C(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibrommalonamid mit Alkohol und Hydrazinhydrat (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1003). — Nadeln. F: 175° (Zers.).

Propanoximnitrilsäure, Oximinomalonsäure-mononitril, Isonitrosomalonsäure-mononitril, Oximino-cyan-essigsäure, Isonitroso-cyan-essigsäure $C_3H_2O_3N_2 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Furazancarbonsäure $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ N\cdot O\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 4585) in Natronlauge (WOLFF, GANS, *B.* **24**, 1169). Beim Kochen von Furazandicarbonsäure (Syst. No. 4599) mit Wasser (WOLFF, *B.* **28**, 72). Man läßt auf 1 Tl. syn- oder anti-Dioximino-bernsteinsäure 4 Tle. Acetylchlorid einwirken, verjagt nach beendigter Reaktion das überschüssige Acetylchlorid möglichst schnell im Vakuum, löst den Rückstand in Natronlauge und säuert mit Schwefelsäure an (SÖDERBAUM, *B.* **24**, 1227, 1231, 1989). Beim Eintragen von verdünnter Salzsäure in die Lösung von 1 Mol.-Gew. des Ammoniumsalzes der Isoxazoloncarbonhydroxamsäure $\begin{matrix} CH_2\text{—}C\cdot CO\cdot NH\cdot OH, \\ CO\cdot O\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in Eiswasser (HANTZSCH, URBAHN, *B.* **28**, 761). — Wird am leichtesten dargestellt durch Verseifen des zugehörigen Äthylesters (S. 775) mit 3 Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge (MULLER, *A. ch.* [7] **1**, 521). — Wasserhelle Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus Äther + Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 103° unter Zersetzung (W., G.). Verliert im Vakuum das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 129° unter Zersetzung (W., G.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin (S., *B.* **24**, 1232). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: 1,39 $\times 10^{-2}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 11). Neutralisationswärme: MULLER, BAUER, *C.* **1904 II**, 1456. — Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit gelber Farbe (W., G.). Wird von kochender wäßr. Kalilauge in Ammoniak und Isonitrosomalonsäure zerlegt (W., G.; S., *B.* **24**, 1991). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelb (H., U.).

$CuC_3O_3N_2 + 4H_2O$. Täfelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (S., *B.* **24**, 1991). — $AgC_3HO_3N_2$. Weißer krystallinischer Niederschlag, erhalten aus der Säure mit $AgNO_3$ (W., G., *B.* **24**, 1171). — $Ag_2C_3O_3N_2$. Gelber krystallinischer Niederschlag, erhalten aus dem Calciumsalz mit $AgNO_3$ (W., G., *B.* **24**, 1171). — $CaC_3O_3N_2 + 7H_2O$. Weiße Täfelchen (W., G., *B.* **24**, 1170). Verliert im Exsiccator einen Teil des Krystallwassers unter Verwandlung in ein citronengelbes Pulver, das an der Luft wieder unter Wasseraufnahme weiß wird.

Oxomalonsäure-methylester-nitril $C_4H_3O_3N = NC\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. Refraktion und Dispersion in Toluol: HALLER, MULLER, *A. ch.* [8] **14**, 135.

Oximinomalonsäure-methylester-nitril, Isonitrosomalonsäure-methylester-nitril, Oximino-cyan-essigsäure-methylester, Isonitroso-cyan-essigsäure-methylester $C_4H_4O_3N_2 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyanessigsäuremethylester, methyl-

alkoholischem Natriummethylat und Amylnitrit (MULLER, *C. r.* **112**, 1373; *B.* **24** Ref., 595; *A. ch.* [7] **1**, 506). Aus Cyanessigsäuremethylester und Natriumnitrit in Wasser durch verdünnte Schwefelsäure (M., *A. ch.* [7] **1**, 507, 524). Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Die wasserhaltige Substanz beginnt bei 60—65° zu schmelzen (M., *A. ch.* [7] **1**, 525). Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 119—120° (M.), bei 123° (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 736). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (M.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., *Bl.* [3] **27**, 1017, 1019). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,57 \times 10^{-5}$ (M., BAUER, *C.* **1904** II, 1456). Neutralisationswärme: M., B., *C.* **1904** II, 1456.

$NaC_4H_3O_3N_2 + 1^1/_2 H_2O$. Zur Konstitution des Salzes vgl. M., *Bl.* [3] **27**, 1019. Gelbe Prismen (M., *A. ch.* [7] **1**, 506). — $Cu(C_4H_3O_3N_2)_2$. Grüne Krystalle (M., *A. ch.* [7] **1**, 527). — $AgC_4H_3O_3N_2$. Braungelber amorpher Niederschlag (M., *A. ch.* [7] **1**, 528). — $Ba(C_4H_3O_3N_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Blättchen (M., *A. ch.* [7] **1**, 527). — $Pb(C_4H_3O_3N_2)_2 + PbO + H_2O$. Goldgelbes Pulver (M., *A. ch.* [7] **1**, 528).

[Methyloximino]-malonsäure-methylester-nitril $C_5H_6O_3N_2$ = $NC\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. D_4^{20}: 1,1768; n_α^{20}: 1,4551; n_D^{20}: 1,4591; n_γ^{20}: 1,4788 (MULLER, *Bl.* [3] **27**, 1015).

[Äthyloximino]-malonsäure-methylester-nitril $C_6H_8O_3N_2$ = $NC\cdot C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des Oximino-malonsäure-methylester-nitrils in Benzol mit Äthyljodid (MULLER, *A. ch.* [7] **1**, 533). — Flüssig. Kp_{23-25}: 121—124° (M., *A. ch.* [7] **1**, 533). D_4^{20}: 1,1240; n_α^{20}: 1,4538; n_D^{20}: 1,4578; n_γ^{20}: 1,4769 (M., *Bl.* [3] **27**, 1015).

Oximinomalonsäure-äthylester-nitril, Isonitrosomalonsäure-äthylester-nitril, Oximino-cyan-essigsäure-äthylester, Isonitroso-cyan-essigsäure-äthylester $C_5H_6O_3N_2$ = $NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester, alkoholischem Natriumäthylat und Amylnitrit (MULLER, *A. ch.* [7] **1**, 504). Aus Cyanessigsäureäthylester und Natriumnitrit in Wasser auf Zusatz von $10^0/_0$iger Schwefelsäure (M., *A. ch.* [7] **1**, 507) oder von Eisessig (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 735) unter Kühlung. — Weiße Prismen (aus Wasser oder Äther). F: 133° (NEF, *A.* **280**, 331; C., SCH.). Schwer löslich in heißem Benzol, leicht in absolutem Alkohol und in heißem Wasser (C., SCH.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., *Bl.* [3] **27**, 1017, 1019. Elektrische Leitfähigkeit: M., *Bl.* [3] **27**, 1013; M., BAUER, *Journal de chimie physique* **2**, 483 Anm. Elektrische Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 231. Neutralisationswärme: M., BAUER, *C.* **1904** II, 1456. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (M., *A. ch.* [7] **1**, 509). Verbindet sich mit Anilin in Äther zu dem Salz $C_6H_5\cdot NH_2 + 2C_5H_6O_3N_2$, analog reagiert p-Toluidin (M., *A. ch.* [7] **1**, 513). — Gibt mit Zinkstaub und Ameisensäure (D: 1,22) auf dem Wasserbade [Formyl-amino]-malonamidsäureäthylester (C., SCH.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser unter gelinder Erwärmung entsteht Nitrocyanessigester (C., SCH.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (NEF, *A.* **280**, 332) oder bei mehrtägiger Einw. von konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. entsteht das Ammoniumsalz der Desoxyfulminursäure (S. 776) (C., SCH., *B.* **42**, 739). Oximinocyanessigester wird von etwa $7^0/_0$iger Natronlauge zu Oximinocyanessigsäure verseift (M., *A. ch.* [7] **1**, 521). Beim Kochen mit $33^0/_0$iger Kalilauge entstehen Ammoniak und Oximinomalonsäure (M., *A. ch.* [7] **1**, 520). Bei der Einw. von alkoholischer Salzsäure entsteht Oximinomalonsäure-diäthylester (M., *A. ch.* [7] **1**, 522). Bei der Kondensation von Oximinocyanessigester mit Harnstoff und seinen Derivaten in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln entstehen 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-hexahydropyrimidin bezw. seine Derivate (BAYER & Co., D. R. P. 206453; *C.* **1909** I, 806).

$NH_4C_5H_5O_3N_2$. Hellgelbe Krystalle. F: 145—146° (Zers.) (M., *A. ch.* [7] **1**, 513). — $NaC_5H_5O_3N_2 + 5H_2O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol) (M., *A. ch.* [7] **1**, 505). Leicht löslich in Essigester (C., SCH., *B.* **42**, 736). — $2CuC_5H_5O_3N_2 + 5H_2O$. Grünes Krystallpulver (M., *A. ch.* [7] **1**, 510). — $AgC_5H_5O_3N_2$. Gelber Niederschlag (M., *A. ch.* [7] **1**, 509).

[Methyloximino]-malonsäure-äthylester-nitril $C_6H_8O_3N_2 = NC\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{17}: 111—112°; D_4^{20}: 1,1255; n_α^{20}: 1,4527; n_D^{20}: 1,4565; n_γ^{20}: 1,4753 (MULLER, *Bl.* [3] **27**, 1015).

[Äthyloximino]-malonsäure-äthylester-nitril $C_7H_{10}O_3N_2 = NC\cdot C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt Oximinocyanessigsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und kocht $1^1/_2$ Stunden mit überschüssigem Äthyljodid (MULLER, *A. ch.* [7] **1**, 519). — Süß schmeckende Flüssigkeit. Kp_{23}: 125—127° (M., *A. ch.* [7] **1**, 520). D_4^{20}: 1,0818; n_α^{20}: 1,4494; n_D^{20}: 1,4530; n_γ^{20}: 1,471 (M., *Bl.* [3] **27**, 1015).

Oximinomalonsäure-propylester-nitril, Isonitroso-cyan-essigsäure-propylester $C_6H_8O_3N_2 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyanessigsäurepropylester, Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (MULLER, *Bl.* [3] **27**, 1011). — F: 106—107°.

Propanoximamidnitril, Oximinomalonsäure-amid-nitril, Isonitroso-cyan-acetamid, Desoxyfulminursäure $C_3H_3O_2N_3$ = NC·C(:N·OH)·CO·NH_2. Zur Konstitution vgl. NEF, *A.* **280**, 331. — *B.* Beim Hinzufügen von Eisessig zu einer wäßr. Lösung von Cyanacetamid und $NaNO_2$ unter Kühlung (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 738). Aus Isonitrosocyanessigester mit konz. wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (C., SCH.) oder mit alkoh. Ammoniak bei 100° (NEF, *A.* **280**, 332). Beim Kochen von Fulminursäure-äthylester mit Wasser oder Alkohol (SEIDEL, *B.* **25**, 432, 2757). — Farblose Nadeln mit 1 H_2O. Verliert das Krystallwasser beim Stehen an der Luft (SE., *B.* **25**, 2758). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 184° (SE., *B.* **25**, 432). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton (SE., *B.* **25**, 432). Die Salze sind mehr oder weniger gefärbt (SE., *B.* **25**, 2758). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Fulminursäure (C., SCH.). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Ameisensäure [Formyl-amino]-malonsäurediamid (C., SCH.). Liefert mit verdünnter wäßr. Natronlauge auf dem Wasserbade Oximinocyanessigsäure und mit konz. wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade Oximinomalonsäure (N.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110—120° unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniumchlorid und salzsaurem Hydroxylamin (SE., *B.* **25**, 2758). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes färbt sich mit Eisenchlorid rot; setzt man vorsichtig ein Tröpfchen verdünnte Natronlauge hinzu, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der sich in viel Wasser mit intensiv königsblauer Farbe löst (C., SCH.). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 26° etwa 11,1 g Salz (C., SCH., *B.* **42**, 738). — $AgC_3H_2O_2N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (SE., *B.* **25**, 2758).

[Oximinocyanacetyl]-carbamidsäure-äthylester, [Isonitrosocyanacetyl]-urethan $C_6H_7O_4N_3$ = NC·C(:N·OH)·CO·NH·CO_2·C_2H_5. *B.* Man erwärmt Cyanacetylurethan mit wäßr. Natriumnitritlösung, kühlt ab und säuert mit der berechneten Menge Salzsäure an (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 742). — Weiße Krystalle mit 1 H_2O. F: 201° (Zers.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Wasser, Essigester. Löslich in Ammoniak und Natronlauge mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenvitriol und Natronlauge eine tiefviolette Färbung.

Oximinomalonsäure-ureid-nitril, [Isonitrosocyanacetyl]-harnstoff $C_4H_4O_3N_4$ = NC·C(:N·OH)·CO·NH·CO·NH_2. *B.* Aus Cyanacetylharnstoff und Natriumnitrit in siedendem Wasser (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 740). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 220° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat das Kaliumsalz des Nitrocyanacetylharnstoffs. Das Natriumsalz gibt in wäßr. Lösung mit Eisenvitriol und einem Tropfen verdünnter Natronlauge eine intensiv violette Färbung. — $NaC_4H_3O_3N_4 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

Nitromalonsäure-amid-nitril, Fulminursäure $C_3H_3O_3N_3$ = NC·CH(NO_2)·CO·NH_2 bezw. NC·C(:NO·OH)·CO·NH_2 s. Bd. II, S. 598.

[Äthyl-isonitro]-malonsäure-amid-nitril, Äthyläther des aci-Nitro-cyan-acetamids, Fulminursäureäthyläther $C_5H_7O_3N_3$ = NC·C(:NO·OC_2H_5)·CO·NH_2. Zur Konstitution vgl. NEF, *A.* **280**, 331. *B.* Aus fulminursaurem Silber und Äthyljodid bei etwa 80—90° im geschlossenen Rohre (SEIDEL, *B.* **25**, 431; vgl. S., *B.* **25**, 2756). — Blätter. F: 133° (S., *B.* **25**, 432). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Äthyljodid, Ligroin und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Aceton (S., *B.* **25**, 431). Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol entstehen Acetaldehyd und Desoxyfulminursäure (s. o.) (S., *B.* **25**, 432, 2757).

Oximinomalon-monohydroxamsäure, Isonitrosomalon-monohydroxamsäure $C_3H_4O_5N_2$ = HO_2C·C(:N·OH)·CO·NH·OH bezw. HO_2C·C(:N·OH)·C(:N·OH)·OH. *B.* Aus dem Furoxandicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 4645) mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd in Wasser (WIELAND, SEMPER, GMELIN, *A.* **367**, 68). Aus Furoxandicarbonsäurediamid mit Barytwasser (W., G., *A.* **367**, 88). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 135° (Zers.) (W., S., G.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol; schwer löslich in Äther und Benzol (W., S., G.). Bläut Kongopapier (W., S., G.). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blutrote Färbung (W., S., G.). Wird aus wäßr. Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt; auf Zusatz von wenig Ammoniak scheidet sich ein Silbersalz in gelben Nadeln aus, die in einem Überschuß von Ammoniak löslich sind; diese Lösung gibt beim Kochen einen Silberspiegel (W., S., G.). Wird beim Kochen mit Alkalien allmählich unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt (W., S., G.). Zerfällt bei der Einw. von Mineralsäuren unter Bildung von Kohlendioxyd, Blausäure und Hydroxylamin (W., S., G.). — Kupfersalz. Braungrün. Löslich in wäßr. Ammoniak mit braungrüner Farbe (W., S., G.). — $BaC_3H_2O_5N_2$. Hellgelbes Pulver (W., S., G.). — Mercurosalz. Citronengelber Niederschlag (W., S., G.). — Bleisalz. Gelbstichig weißer Niederschlag (W., S., G.).

Oximinomalon-hydroxamsäure-nitril, Isonitrosomalon-hydroxamsäure-nitril, Oximino-cyan-acethydroxamsäure, Isonitroso-cyan-acethydroxamsäure $C_3H_3O_3N_3$ =

NC·C(:N·OH)·CO·NH·OH. *B.* Das sekundäre Ammoniumsalz entsteht beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Chlorformaldoxim (Bd. II, S. 91) mit so viel konz. Ammoniak, daß die Lösung stark nach Ammoniak riecht; man erhält die freie Säure durch Zerlegen des Salzes in Wasser mit verdünnter Salzsäure (NEF, *A.* **280**, 321). Man erwärmt eine heiß gesättigte wäßr. Lösung von Metafulminursäure (Syst. No. 4298) (WIELAND, HESS, *B.* **42**, 1357). Die Salze entstehen aus Metafulminursäure bei der Einw. von wäßr. oder alkoholischem Ammoniak, von wäßr. Ätzalkalilösungen oder von Barytwasser (W., H., *B.* **42**, 1358; vgl. SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] **32**, 467). — Farblose wasserfreie Krystalle (W., H.). Zersetzungspunkt: 117—118° (N.), 118—119° (W., H.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkoholen, leicht in Äther, ziemlich leicht in Chloroform, mäßig in Eisessig; unlöslich in Benzol und Gasolin (W., H.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die bei einem Überschuß von Eisenchlorid blaurot erscheint (W., H.). Gibt mit Wasser auf dem Wasserbade Oxyfurazancarbonsäureamid (Syst. No. 4602) und eine Säure $C_3H_4O_3N_4$ (?) (s. u.) (N.). Bei der Einw. von stark überschüssigem Ammoniak entstehen dieselben beiden Produkte und außerdem Oxyfurazancarbonsäureamidin (Syst. No. 4602) (N.). Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge entsteht oxyfurazancarbonsaures Kalium (N.). Wird von Salzsäure (D: 1,18) im geschlossenen Rohr bei 100° in Kohlendioxyd, Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure zerlegt (N.). — $NH_4C_3H_2O_3N_3$. Krystalle (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] **32**, 468). — $(NH_4)_2C_3HO_3N_3$. Hellgelbes amorphes Pulver (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] **32**, 467; vgl. W., H., *B.* **42**, 1350). Zersetzt sich zwischen 124° und 128° (W., H.). Löslich in Wasser mit gelber Farbe (SCH.). Zersetzt sich beim Stehen der wäßr. Lösung unter Entwicklung von Ammoniak (SCH.). — $K_2C_3HO_3N_3 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver (N.). — $AgC_3H_2O_3N_3$. Gelbe Prismen (N.).

Säure $C_3H_4O_3N_4$ (?). *B.* Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht neben anderen Körpern beim Erwärmen der Oximinocyanacethydroxamsäure mit Wasser oder beim Versetzen derselben mit überschüssigem Ammoniak (NEF, *A.* **280**, 324; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **30**, 59). — Sirup. Leicht löslich in Äther (E.). — $NH_3 + C_3H_4O_3N_4$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird durch $FeCl_3$ tief blutrot gefärbt (E.).

Propan-oxim-amidoxim-säure, Oximinomalonsäure-monoamidoxim, Isonitrosomalonsäure-monoamidoxim $C_3H_5O_4N_3$ = $HO_2C·C(:N·OH)·C(:NH)·NH·OH$ bezw. $HO_2C·C(:N·OH)·C(NH_2):N·OH$. *B.* Aus der Verbindung

OC—C(:N·OH)—C:NH
O——————NH

(Syst. No. 4299) durch Barytwasser (WIELAND, HESS, *B.* **42**, 1363). — Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 166°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Pyridin, sehr schwer in Alkohol, Äther, Eisessig. Gibt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive rotbraune Färbung, mit Eisenvitriol und Natriumacetat eine purpurrote, beim Kochen beständige Farbe. Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenfeile violettrot.

Oximinomalon-hydroxamsäure-amidoxim, Isonitrosomalon-hydroxamsäure-amidoxim $C_3H_6O_4N_4$ = $HO·NH·OC·C(:N·OH)·C(:NH)·NH·OH$. *B.* Aus Chlorformaldoxim in Äther mit Hydroxylamin in Methylalkohol (WIELAND, HESS, *B.* **42**, 1359). Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Metafulminursäure (W., H.). — Gelbliche poröse Masse. Ist in freiem Zustand sehr unbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, leicht in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. — $C_3H_6O_4N_4 + HCl$. Prismen (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 151—152°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Methylalkohol, sehr schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Gasolin. Gibt mit Eisenchlorid eine carmoisinrote Färbung, die mit Salzsäure langsam verschwindet. Scheidet aus Jodkaliumlösung allmählich Jod ab. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung entsteht Oximino-amino-isoxazolon (Syst. No. 4299). — $BaC_3H_4O_4N_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwach gelb. Schwer löslich in Wasser.

Tetraacetylderivat $C_{11}H_{14}O_8N_4$ = $C_3H_2O_4N_4(CO·CH_3)_4$. *B.* Aus dem Bariumsalz des Oximinomalonhydroxamsäureamidoxims durch Acetanhydrid (WIELAND, HESS, *B.* **42**, 1361). — Krystalle (aus Eisessig). F: 177° (Zers.). In den meisten Solvenzien schwer löslich. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_5$.

1. ***Butanondisäure, α-Oxo-äthan-α.β-dicarbonsäure, Oxobernsteinsäure, Oxalessigsäure*** $C_4H_4O_5$ = $HO_2C·CH_2·CO·CO_2H$ bezw. ***Butenoldisäuren, α-Oxy-äthylen-α.β-dicarbonsäuren, Oxymaleinsäure*** und ***Oxyfumarsäure*** $C_4H_4O_5$ = $HO_2C·CH:C(OH)·CO_2H$. Die „freie Oxalessigsäure" ist in zwei Formen, die ineinander übergeführt werden können, erhalten worden. Beide Formen sind als Enol-Körper aufzufassen, und zwar besitzt die niedrigschmelzende die Konfiguration der Oxymaleinsäure und die hochschmelzende die der Oxyfumarsäure (WOHL, *B.* **40**, 2282).

B. Oxymaleinsäure bezw. Oxyfumarsäure werden erhalten: Bei der Oxydation von Äpfelsäure in möglichst wenig Wasser durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz unter Eiskühlung (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 77; vgl. WOHL, OESTERLIN, *B.* **34**, 1145). Bei vorsichtiger Oxydation von Äpfelsäure mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung (DENIGÈS, *C. r.* **130**, 34). Aus Lösungen von äpfelsaurem Eisenoxyd durch Autoxydation (ROSENTHALER, SIEBECK, *C.* **1908** I, 979; *Ar.* **246**, 57). Bei kurzem Erhitzen von 10 g Äthoxyfumarsäurediäthylester (S. 468) mit einer Lösung von 5,2 g KOH in absolutem Alkohol (NEF, *A.* **276**, 230; vgl. MICHAEL, BUCHER, *B.* **28**, 2512). Aus Äthoxy-fumarsäurediäthylester durch kalte konz. Salzsäure (M., B., *B.* **29**, 1792; M., *B.* **39**, 205). Aus Äthoxy-maleinsäure (S. 468 bis 469) durch Salzsäure (M., B., *B.* **29**, 1792). Bei der Einw. von Wasser auf Acetoxy-maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2529), das aus Acetylendicarbonsäure und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht (M., B., *B.* **28**, 2511; M., *B.* **39**, 205). Aus der α.α-Diäthoxy-bernsteinsäure (S. 779) beim Aufbewahren im Vakuum, schneller durch Erhitzen auf 100° (M., B., *B.* **28**, 2512; M., *B.* **39**, 205). Aus dem Oxalessigsäurediäthylester (S. 782) durch kalte konz. Salzsäure (M., B., *B.* **29**, 1792; M., *B.* **39**, 205; SIMON, *C. r.* **137**, 856). Aus α.α-Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester (S. 784) durch kalte konz. Salzsäure (M., B., *B.* **29**, 1792; M., *B.* **39**, 205). Durch Oxydation von γ.γ-Dimethyl-itaconsäure (Bd. II, S. 786) mit Kaliumpermanganat in kalter, schwach alkalischer Lösung (FITTIG, *B.* **33**, 1296; F., SCHWÄRTZLIN, *A.* **331**, 97, 100).

a) Niedrigschmelzende Enolform, Oxymaleinsäure $C_4H_4O_5 = \begin{array}{c}HO\cdot C\cdot CO_2H\\ \ddot{}\\ H\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus dem Oxymaleinsäure-anhydrid (Syst. No. 2490) durch Wasseraufnahme (WOHL, *B.* **40**, 2285). — *Darst.* Durch Einw. von 12%iger Schwefelsäure auf das Pyridinsalz des Oxymaleinsäure-anhydrids (Syst. No. 3051), das beim Erwärmen von Diacetylweinsäure-anhydrid mit wasserfreiem Pyridin und Eisessig erhalten wird (WOHL, ÖSTERLIN, *B.* **34**, 1145; W., LIPS, *B.* **40**, 2294). — Mikroskopisch feine Krystallaggregate (aus Aceton durch Benzol) (W., Ö., *B.* **34**, 1145; W., CLAUSNER, *B.* **40**, 2309). F: 152° (M., *B.* **39**, 205; W., CL.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform (SIMON, *C. r.* **137**, 856). Molekularrefraktion: W., CL., *B.* **40**, 2311. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 286,58 Cal., bei konstantem Druck: 284,9 Cal. (W., CL., *B.* **40**, 2310). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 17°: $2,505\times10^{-3}$ (W., CL., *B.* **40**, 2311). — Zersetzt sich in wäßr. Lösung allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Kohlendioxyd und Brenztraubensäure (S., *C. r.* **137**, 857). Kann in alkoholischer Lösung ohne Zersetzung fast bis zum Siedepunkt erhitzt werden, zerfällt aber schon bei 10° unter Entwicklung von CO_2, wenn die Lösung mit Anilin versetzt wird (W., *B.* **40**, 2292). Wird in Wasser und in Aceton von Kaliumpermanganat in der Kälte sofort oxydiert (W., *B.* **40**, 2284). Gibt mit Benzal-β-naphthylamin unter Entwicklung von CO_2 Phenylnaphthochinolincarbonsäure $C_{10}H_6\begin{array}{l}\diagup C(CO_2H):CH\\ \diagdown N\text{=====}C\cdot C_6H_5\end{array}$ (S., MANGIN, *A. ch.* [8] **13**, 390). Wird in Wasser oder Alkohol von Eisenchlorid intensiv rot gefärbt (S., *C. r.* **137**, 857). Wird in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid ebenso schnell und ebenso intensiv gefärbt wie Oxyfumarsäure (W., *B.* **40**, 2284). Gibt mit Nitroprussidnatrium und Ammoniak eine Blaufärbung (S., *C. r.* **137**, 857).

b) Hochschmelzende Enolform, Oxyfumarsäure $C_4H_4O_5 = \begin{array}{c}HO_2C\cdot C\cdot OH\\ \ddot{}\\ H\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus Oxymaleinsäure durch Einw. von stärkeren Mineralsäuren, daher aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäure-anhydrids durch Zersetzung mit 30%iger Schwefelsäure (WOHL, ÖSTERLIN, *B.* **34**, 1146; W., LIPS, *B.* **40**, 2294). — *Darst.*: W., CLAUSSNER, *B.* **40**, 2308. — Weißes Krystallpulver (aus Aceton + Benzol). F: 184° (Zers.) (W., CL., *B.* **40**, 2309). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol (NEF, *A.* **276**, 231). Molekularrefraktion: W., CL., *B.* **40**, 2311. Molekulare Verbrennungswärme für Oxyfumarsäure bei konstantem Volum: 275,78 Cal., bei konstantem Druck: 274,10 Cal. (W., CL., *B.* **40**, 2310). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 17°: $2,76\times10^{-3}$ (W., CL., *B.* **40**, 2310). — Wird in Oxy-maleinsäure übergeführt, wenn man die konz. wäßr. Lösung mit Pyridin kurze Zeit auf 40—50° erwärmt und darauf unter Eiskühlung mit 12%iger Schwefelsäure zersetzt (W., Ö., *B.* **34**, 1146). Löst sich in heißem Wasser unter Zersetzung (FITTIG, *A.* **331**, 101). Kann in alkoholischer Lösung ohne Zersetzung fast bis zum Siedepunkt erhitzt werden; zerfällt aber schon bei 10° unter Entwicklung von Kohlendioxyd, wenn die Lösung mit Anilin versetzt wird (W., *B.* **40**, 2292). Wird in Wasser und in Aceton von Kaliumpermanganat in der Kälte sofort oxydiert (W., *B.* **40**, 2284). Gibt mit Hydroxylamin in Alkohol die bei 125° schmelzende Oximinobernsteinsäure (S. 779) (FENTON, JONES, *Soc.* **79**, 94). Durch Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol entstehen eine bei 99° sich zersetzende amorphe Verbindung $C_4H_6O_4N_2 + N_2H_4$ und Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (FE., J., *Soc.* **79**, 94).

Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (NEF, *A.* **276**, 231), mit essigsaurem Phenylhydrazin das Phenylhydrazon der Oxalessigsäure (Syst. No. 2050) (FE., J., *Soc.* **77**, 80; FITTIG, *A.* **331**, 102). — Gibt in Wasser mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (FE., J., *Soc.* **77**, 78). Wird in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid ebenso schnell und ebenso intensiv gefärbt wie Oxymaleinsäure (W., *B.* **40**, 2284).

c) Oxobernsteinsäure $C_4H_4O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Die sauren und neutralen Salze, die aus der Oxyfumar- und Oxymaleinsäure entstehen, sind wahrscheinlich als Salze der Oxobernsteinsäure aufzufassen, z. B. $NaO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2Na$ (WOHL, *B.* **40**, 2286). Sie geben bei ihrer Zersetzung durch verdünnte Säuren Oxymaleinsäure. — $(NH_4)_2C_4H_2O_5$. Weißer Niederschlag. F: 75—77° (Zers.) (FENTON, JONES, *Soc.* **79**, 96). — $Ag_2C_4H_2O_5$. Krystalle (FITTIG, *A.* **331**, 102). — $BaC_4H_2O_5 + 2H_2O$ (FE., J., *Soc.* **77**, 79). — Salz mit Harnstoff $2CH_4ON_2 + C_4H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol). F: 124° (Zers.) (FE., J, *Soc.* **79**, 96).

Funktionelle Derivate der Oxalessigsäure.

(Derivate der Konstitution $HO_2C \cdot CH:C(OR) \cdot CO_2H$ s. S. 468—469).

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carbonylfunktion entstanden sind.

α.α-Diäthoxy-bernsteinsäure $C_8H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von Äthoxy-maleinsäure-diäthylester oder von Äthoxy-fumarsäure-diäthylester mit alkoholischer Natronlauge (MICHAEL, BUCHER, *B.* **28**, 2512). Durch Verseifung des α.α-Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylesters (S 784) mit alkoholischer Natronlauge (BUCHER, *Am.* **23**, 75). — Ölig. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht Oxalessigsäure (B.). — $Ag_2C_8H_{12}O_6$ (B.). — $CaC_8H_{12}O_6 + H_2O$ (B.). — $PbC_8H_{12}O_6 + H_2O$ (B.).

Butanoximdisäuren, Oximinobernsteinsäuren, Isonitrosobernsteinsäuren, Oxalessigsäureoxime $C_4H_5O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende Form, α- oder labile Form $C_4H_5O_5N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ \ddot{} \\ N \cdot OH \end{array}$. Zur Konfiguration vgl.: HANTZSCH, *B.* **24**, 1195; CRAMER, *B.* **24**, 1198; H., MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 21. — *B.* Aus freier Oxalessigsäure und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (FENTON. JONES, *Soc.* **79**, 96). Neben anderen Produkten aus Acetylbernsteinsäure-diäthylester durch rote rauchende Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 20° (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1879). Die α-Form des Oximinobernsteinsäure-monoäthylesters (S. 780) entsteht bei der Einw. von Wasser auf Dinitroso-succinylbernsteinsäure-diäthylester $\begin{array}{c} CH_2 \cdot C(NO)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \\ \dot{} \qquad\qquad \dot{} \\ CO-C(NO)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \end{array}$ (Syst. No. 1353a); man verseift sie durch wäßrig-alkoholische Natronlauge (EBERT, *A.* **229**, 65, 76). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei 125° unter Zersetzung in CO_2, H_2O und Cyanessigsäure (CR., *B.* **24**, 1206). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther, sehr wenig oder unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (E., *A.* **229**, 77). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1 \times 10^{-3}$ (H., M., *Ph. Ch.* **10**, 21). — Läßt sich aus kochendem Wasser unverändert umkrystallisieren Zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser auf 130° unter Bildung von CO_2 und Cyanessigsäure (CR., *B.* **24**, 1208). Geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in die β-Form über (CR. *B.* **24**, 1211). Wird durch Acetylchlorid in die β-Form umgelagert und bei längerer Einw. in das Anhydrid der β-Form übergeführt (CR., *B.* **24**, 1212). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des Anhydrids der β-Form (CR., *B.* **24**, 1213). Färbt sich mit Eisenchlorid in konz. Lösung braun, in verdünnter gelb (CR., *B.* **24**, 1206). — $CaC_4H_3O_5N + 4H_2O$. Sechsseitige Säulen (E., *A.* **229**, 79).

b) Niedrigschmelzende Form, β- oder stabile Form $C_4H_5O_5N = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ \ddot{} \\ HO \cdot N \end{array}$. Zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 1195; CRAMER, *B.* **24**, 1198; H., MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 22. — *B.* Man versetzt 10 g Oxalessigsäurediäthylester mit einer konz. Lösung von 2,2 g Natriumhydroxyd, fügt eine konz. Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade; man fügt darauf die Lösung von 4,8 g Natriumhydroxyd hinzu und säuert die Lösung, sobald ihre Farbe von Rot in Gelb übergegangen ist, vorsichtig unter Kühlung an (CRAMER, *B.* **24**, 1206). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die α-Form der Oximinobernsteinsäure (CR., *B.* **24**, 1211). — Schmilzt bei 88°, unter Zersetzung in CO_2, H_2O und Cyanessigsäure (C.). In Wasser, Alkohol und Äther bedeutend schwerer löslich als die α-Form, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,72 \times 10^{-3}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 22). — Zerfällt in trocknem Zustande bei gewöhnlicher

Temperatur in CO_2, H_2O und Cyanessigsäure (C.). Der gleiche Zerfall erfolgt in wäßr. Lösung beim Erwärmen auf etwa 40°, bisweilen schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie in saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (C.). Wird von Alkalien auch beim Kochen nicht verändert (C.). Gibt mit Acetylchlorid das zugehörige Anhydrid (Syst. No. 2490) (C.). Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des Anhydrids (C.). Gibt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung (C.).

Azin der Oxalessigsäure $C_8H_8O_8N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):N\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?) s. bei Diazobernsteinsäurediäthylester, Syst. No. 3666.

b) Derivate, die durch Veränderung der Carboxylfunktion (bezw. durch Veränderung der Carboxyl- und Carbonylfunktion) entstanden sind.

Oxalessigsäuredimethylester $C_6H_8O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Oxalsäuredimethylester, Essigsäuremethylester und Natriummethylat in Äther auf dem Wasserbade; man erhält den freien Ester durch Zerlegen des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Äther (WISLICENUS, GROSSMANN, *A.* **277**, 375). Durch Esterifizierung der freien Oxalessigsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 79). Aus oxalessigsaurem Silber und Methyljodid (MICHAEL, *B.* **39**, 206). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74—76° (W., G.). Eine bei 85—87° schmelzende Modifikation des Esters erhält man, wenn man den Natrium-Oxalessigsäuredimethylester bei 0° mit 10%iger Schwefelsäure zerlegt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt. Oberhalb 50° geht diese in die gewöhnliche Modifikation vom Schmelzpunkt 74—76° über. Beide Modifikationen geben mit Eisenchlorid tiefrote Färbung (M., *B.* **39**, 206). — Oxalessigsäuredimethylester destilliert unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt und unter 39 mm Druck bei 137° (W., G.). — Liefert mit Triäthylamin das Triäthylammoniumsalz des Oxalcitronensäurelactontrimethylesters (Syst. No. 2622) (M., SMITH, *A.* **363**, 49).

$NaC_6H_7O_5$. Nadeln (aus Methylalkohol) (W., G.). — $Cu(C_6H_7O_5)_2$. Grüne Nadeln (aus Methylalkohol) (W., G.). Sintert oberhalb 210° und schmilzt bei 225—230° unter Zersetzung (W., ENDRES, *A.* **321**, 383). Gibt beim Kochen mit trocknem Methylalkohol die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot C_6H_7O_4$, beim Kochen mit Äthylalkohol dagegen die Kupferverbindung des Oxalessigsäuremethyläthylesters $Cu[O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$ (W., E.). — $CH_3\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot C_6H_7O_4$. *B.* Beim Kochen der Kupferverbindung des Oxalessigsäuredimethylesters mit trocknem Methylalkohol (W., E., *A.* **321**, 384). Blaue Nädelchen. Unlöslich in kaltem Methylalkohol. Liefert beim Behandeln mit Benzol wieder die Kupferverbindung des Oxalessigsäuredimethylesters.

Oxalessigsäuremonoäthylester $C_6H_8O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureäthylester und einer 2 At.-Gew. Natrium enthaltenden alkoholischen Natriumäthylatlösung um und löst die sich ausscheidende Verbindung $NaC_8H_{11}O_5 + NaO\cdot C_2H_5$ (S. 783) in Wasser (WISLICENUS, *A.* **246**, 324). Bei 24-stündigem Stehen einer Lösung von 3,5 Tln. Oxalessigsäurediäthylester und 2,5 Tln. Kaliumhydroxyd in 100 Tln. Wasser (WISLICENUS, *A.* **246**, 323). Man läßt Natrium-methylat resp. -äthylat auf Kupfer-Oxalessigsäurediäthylester in wasserhaltigem Alkohol einwirken und zersetzt den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure (W., ENDRES, *A.* **321**, 381). — Nadeln (aus Benzol). F: 102—103° (W., E.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol (W.). Zersetzt sich bei 140° (W.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung (W.).

Iminobernsteinsäure-monoäthylester bezw. Aminobutendisäure-monoäthylester $C_6H_9O_4N = C_2H_3N(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)$. Über ein Kaliumsalz $C_2H_3N(CO_2K)(CO_2\cdot C_2H_5)$ vgl. im Artikel Iminobernsteinsäure-diäthylester, S. 784.

Oximinobernsteinsäuremonoäthylester, Isonitrosobernsteinsäuremonoäthylester, Oxalessigsäure-monoäthylester-oxim $C_6H_9O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Hochschmelzende Form, „α-Oximinoätherbernsteinsäure" $C_6H_9O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 1195; CRAMER, *B.* **24**, 1198; H., MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 19. — *B.* Bei der Einw. von Wasser auf den Dinitrososuccinylbernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 1353a) (EBERT, *A.* **229**, 65). — Blättchen (aus Benzol); Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 110—111° (E.), bei 107° (C., *B.* **24**, 1204) unter Zerfall in α-Oximino-propionsäure-äthylester und Kohlendioxyd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und in heißem Chloroform, schwer in siedendem Benzol, fast gar nicht in kaltem Benzol oder Ligroin (E.; C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,92\times 10^{-4}$

(H., M., *Ph. Ch.* **10**, 19). — Wird durch konz. Schwefelsäure in die niedrigschmelzende Form umgelagert (C.); in der gleichen Weise wirken Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (C.). Zerfällt beim Erwärmen auf dem Wasserbade in CO_2 und α-Oximino-propionsäure-äthylester (E.). Der gleiche Zerfall tritt in wäßr. Lösung schon bei gelindem Erwärmen ein (E.). Auch die Salze der Erdalkalien, des Silbers und des Zinks zerfallen bei vorsichtigem Erhitzen unter Bildung von α-Oximino-propionsäure-äthylester (E.). Gibt in wäßr.-alkoholischer Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure Aminobernsteinsäure-monoäthylester $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (PIUTTI, *G.* **18**, 470). Gibt mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur die hochschmelzende Oximinobernsteinsäure (S. 779) (E.). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid den Oximinobernsteinsäurediäthylester (S. 784) (E.; P., *G.* **20**, 169; C., *B.* **24**, 1201). Färbt sich mit Eisenchlorid in ganz konz. Lösung braun, in verdünnter Lösung gelb (C.). Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (E.). — $NH_4C_6H_8O_5N$. Krystalle. Beginnt unterhalb 130° zu schmelzen und zersetzt sich bei etwa 145°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (E., *A.* **229**, 69). — $AgC_6H_8O_5N$. Nadeln (E.). — $Ca(C_6H_8O_5N)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (E.). — $CaC_6H_7O_5N + 2H_2O$. Weißes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Leicht löslich in Wasser (E.). — $BaC_6H_7O_5N + H_2O$. Feinkrystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (E.). — $Zn(C_6H_8O_5N)_2$. Nadeln.

b) Niedrigschmelzende Form, „β-Oximinoätherbernsteinsäure" $C_6H_9O_5N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 1195; CRAMER, *B.* **24**, 1198; H., MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 20. — *B.* Aus der hochschmelzenden Form durch konz. Schwefelsäure oder Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (C.). Bei der Einw. von Natriumäthylatlösung auf den Oximinobernsteinsäurediäthylester (S. 784) (PIUTTI, *G.* **18**, 466; **20**, 171). — *Darst.* Man versetzt 5 g Oxalessigsäurediäthylester, unter Kühlung, mit einer konz. Lösung von 1,29 g Natriumhydroxyd, fügt die Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin hinzu und erwärmt gelinde; man fügt zur Verseifung des sich ausscheidenden Öles 1,2 g Natriumhydroxyd hinzu, säuert nach mehreren Stunden mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (C., *B.* **24**, 1204). — Nadeln (aus Wasser). Ist wenig beständig; färbt sich bei längerem Stehen im Exsiccator bräunlich und in Lösung in kürzerer Zeit gelblich und dann braunrot (H., M., *Ph. Ch.* **10**, 20). F: 54,6—54,8° (P., *G.* **18**, 467). Unlöslich in der Kälte in Benzol und Petroläther; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (P., *G.* **18**, 467). Elektrische Leitfähigkeit: H., M., *Ph. Ch.* **10**, 20. — Geht beim Schmelzen oder beim Stehen über konz. Schwefelsäure in den Isoxazolon-[5]-carbonsäure-(3)-äthylester $CO\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / O——N (Syst. No. 4330) über (P., *G.* **18**, 468). Gibt in wäßr.-alkoholischer Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure den Aminobernsteinsäure-monoäthylester $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (P., *G.* **18**, 466). Geht beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° teilweise unter Abspaltung von CO_2 in den α-Oximino-propionsäure-äthylester über (C.). Wird von kalter konz. Schwefelsäure nicht umgelagert (C.). Bei längerer Einw. von kalter konz. Schwefelsäure entsteht α-Oximino-propionsäure-äthylester (P., *B.* **24**, 2288). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid eine Verbindung $C_8H_{11}O_4N$, die bei 160° unter 40 mm Druck siedet und mit konz. wäßr. Ammoniak eine bei 166—167° schmelzende Verbindung $C_6H_8O_3N_2$ liefert (P., *G.* **18**, 469; **20**, 403; *B.* **24**, 2289). Gibt mit $FeCl_3$ noch in starker Verdünnung (C.) eine intensiv violette Färbung (P., *G.* **18**, 467). Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (P., *G.* **18**, 467). — $AgC_6H_8O_5N$. Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in Wasser. Geht im Vakuum bei 100° in das Salz $AgC_6H_6O_4N$ über (P., *G.* **18**, 468).

Oxalessigsäure-methyläthylester von Wislicenus und Grossmann, Äthyloxalylessigsäuremethylester $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester, Essigsäuremethylester und $NaO\cdot C_2H_5$ in Äther (WISLICENUS, GROSSMANN, *A.* **277**, 381). — Öl. Kp_{22}: 130°; Kp_{16}: 124°. — $NaC_7H_9O_5$. Nädelchen (aus Methylalkohol). — $Cu(C_7H_9O_5)_2$. Grüne Prismen (aus Alkohol). F: 134—135°.

Oxalessigsäure-methyläthylester von Wislicenus und Endres, Methyloxalylessigsäureäthylester $C_7H_{10}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht den getrockneten Kupfer-Oxalessigsäurediäthylester mit der fünffachen Menge Methylalkohol und zerlegt die erhaltene Kupferverbindung des Methyläthylesters mit verdünnter Schwefelsäure (WISLICENUS, ENDRES, *A.* **321**, 377). — Öl Kp_{13}: 110°. — Liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-methylester. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tiefrot. — $Cu(C_7H_9O_5)_2 + H_2O$. Hellgrüne Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 165—166°, wasserfrei bei 173—174°. Geht beim Kochen mit Äthylalkohol in den Kupfer-Oxalessigsäurediäthylester über. — $CH_3\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot C_7H_9O_4$. *B.* Aus wasserfreiem Kupfer-Oxalessigsäurediäthylester und Natrium-

methylat in absolut-methylalkoholischer Lösung (W., E., *A.* **321**, 380). Blaue Nädelchen (aus Methylalkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Gibt beim Erwärmen mit Benzol die neutrale Kupferverbindung (S. 781) des Oxalessigsäuremethyläthylesters.

Oxalessigsäurediäthylester, Oxalessigester $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Oxalsäurediäthylester, Essigsäureäthylester und Natrium bezw. alkoholfreiem Natriumäthylat in absolutem Äther; man zerlegt die Natriumverbindung in Wasser durch verdünnte Schwefelsäure in Gegenwart von Äther (Darst.) (Wislicenus, *A.* **246**, 315; Piutti, *G.* **17**, 520; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 43847; *Frdl.* 1, 218, 597). Aus Acetoxy-maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2529) und Alkohol (Michael, Bucher, *B.* **28**, 2511).

Farbloses, etwas streng flüssiges Öl von wenig auffallendem Geruch. Kp_{24}: 131—132° (W., *A.* **246**, 318). $D_4^{16,6}$: 1,1715 (Brühl, *J. pr.* [2] **50**, 140); $D_4^{23,5}$: 1,159 (W., *A.* **246**, 318). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln (W., *A.* **246**, 318). $n_\alpha^{16,6}$: 1,45309; $n_D^{16,6}$: 1,45614; $n_\gamma^{16,6}$: 1,46993 (Br., *J. pr.* [2] **50**, 140). Ultraviolette Absorption: Baly, Desch, *Soc.* **87**, 777. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 952. — Oxalessigester addiert in wasserfreien Lösungsmitteln (absolutem Alkohol, wasserfreiem Äther, Toluol) Ammoniak unter Bildung von Ammoniakoxalessigsäureester $NH_3 + C_8H_{12}O_4$ (S. 783) (Wislicenus, Beckh, *B.* **28**, 789; *A.* **295**, 339, 350; Hantzsch, Dollfus, *B.* **35**, 234, 247). Die primären und sekundären Amine geben mit dem Ester in trockner, ätherischer Lösung analoge Additionsprodukte, die sich leicht in die entsprechenden Aminverbindungen des Oxalcitronensäurelactonesters

$$\begin{matrix} & CO \cdot CO \cdot O \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH & —— C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

(Syst. No. 2622) umwandeln (W., Be., *A.* **295**, 341, 354). Mit tertiären Aminen liefert Oxalessigester in ätherischer Lösung keine Additionsprodukte (W., Be., *A.* **295**, 342). Oxalessigester löst sich in verdünnter Natronlauge (W., *A.* **246**, 318) und in Sodalösung (Nef, *A.* **276**, 217). Er läßt sich in Gegenwart von Phenolphthalein mit Kalilauge titrieren (Simon, Conduché, *A. ch.* [8] **12**, 24).

Oxalessigester verändert sich beim Aufbewahren und nimmt dann die Eigenschaft an, sich mit kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Natriumborat bezw. Natriumformiat violett zu färben (Simon, *C. r.* **138**, 1505). Zerfällt bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck in Kohlenoxyd und Malonsäurediäthylester; bei raschem Destillieren entstehen CO, CO_2, Alkohol, Malonsäurediäthylester, Brenztraubensäureäthylester und hochsiedende Produkte (W., *B.* **27**, 795). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr., schwach schwefelsaurer Lösung inaktive Äpfelsäure und ihren Diäthylester (W., *B.* **24**, 3417; **25**, 2448). — Bei längerem Stehen des Kupfersalzes $Cu(C_8H_{11}O_5)_2$ mit Sulfurylchlorid entsteht wenig Chloroxalessigester (S. 786) (Peratoner, *G.* **22** II, 38). Oxalessigester liefert mit Phosphorpentachlorid bei etwa 50° Chlorfumarsäureester (Nef, *A.* **276**, 226). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Brenztraubensäure, Alkohol und CO_2 (W., *A.* **246**, 327). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser in Alkohol, Oxalsäure und Essigsäure (W., *A.* **246**, 327). Gibt bei der Einw. von wäßr. Kaliumacetatlösung bei gewöhnlicher Temperatur Oxalcitronensäurelactonester (Claisen, Hori, *B.* **24**, 124; W., Be., *A.* **295**, 347). Auch bei der Einw. von tertiären Aminen auf Oxalessigester in ätherischer Lösung entsteht Oxalcitronensäurelactonester, der mit den Basen salzartige Verbindungen eingeht (W., Be., *A.* **295**, 341; vgl. Michael, *B.* **39**, 207; Mi., Smith, *A.* **363**, 48). — Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Oxalessigesters mit Chlorfumarsäureester auf dem Wasserbade entstehen — anscheinend ohne daß der Chlorfumarsäureester in Reaktion tritt — zwei isomere Verbindungen $C_{14}H_{16}O_8$, deren eine bei 200° unter Zersetzung schmilzt und mit Alkalien blaue Salze gibt, während die andere bei 123° schmilzt und sich in Alkalien farblos löst (Ruhemann, Hemmy, *Soc.* 71, 334). Oxalessigsäureester gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd unter stark vermindertem Druck Kohlensuboxyd (Bd. I, S. 805) neben CO, C_2H_4 und H_2O (Diels, Meyerheim, *B.* **40**, 355). — Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol den Äthylester und das Hydrazid der Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) (v. Rothenburg, *J. pr.* [2] 51, 53, 56).

Bei Einw. von Silberoxyd und Äthyljodid auf Oxalessigester entsteht Äthoxyfumarsäurediäthylester (Lander, *Soc.* **83**, 417). — Oxalessigester verbindet sich in Gegenwart von Piperidin mit Formaldehyd zu Methylenbisoxalessigester $CH_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (Blaise, Gault, *C. r.* **139**, 137; G., *Bl.* [4] **1**, 24); analoge Verbindungen entstehen mit Acetaldehyd, Propionaldehyd und Önanthol (Bl., G., *C. r.* **142**, 452; vgl. G., *Bl.* [4] **1**, 21). Verbindet sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin oder beim Sättigen mit Chlorwasserstoff zu 4.5-Dioxo-2-phenyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylester

$$\begin{matrix} OC —— CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

(Syst. No. 2620) (Bl., G., *C. r.* **142**, 452; G., *Bl.* [3] **35**, 1266); analoge Verbindungen entstehen mit o- und m-Nitrobenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Anisaldehyd

(BL., G., *C. r.* **142**, 452; G., *Bl.* [3] **35**, 1267). Oxalessigester verbindet sich mit Salicylaldehyd beim Sättigen mit Chlorwasserstoff oder in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin zu Salicylidenmonoxalessigester $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (BL., G., *C. r.* **142**, 452; G., *Bl.* [3] **35**, 1273). — Oxlaessigester gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid den „Acetoxy-fumarsäure-diäthylester" $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 469) (NEF, *A.* **276**, 222). Dieselbe Verbindung entsteht neben wenig Acetyl-oxalessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 297) bei der Einw. von Acetylchlorid auf Natrium-Oxalessigester in ätherischer Suspension (NEF, *A.* **276**, 218). Oxalessigester liefert mit Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin α-Cyan-α-propylen-α.β.γ-tricarbonsäure-triäthylester (Bd. II, S. 876) (SCHMITT, *C. r.* **143**, 912; *A. ch.* [8] **12**, 424). Erhitzt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Harnstoff in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Oxalessigester bis zum Aufkochen, so erhält man die Verbindung $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N]_2CO$ (S. 784) (MÜLLER, *J. pr.* [2] **52**, 480). In analoger Weise entsteht mit Guanidin die Verbindung $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N]_2C:NH$ (S. 784) (MÜ., *J. pr.* [2] **52**, 479). Leitet man in eine Eisessiglösung von äquimolekularen Mengen Harnstoff und Oxalessigester unter Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff, so erhält man die Verbindung $\begin{matrix} CO\cdot CH:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ NH\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3697) (MÜ., *J. pr.* [2] **52**, 488). — Oxalessigester gibt mit Anilin bei 0° Oxalessigester-anil $C_6H_5\cdot N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1654) und bei 150° die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C\text{---}CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3237) (WISLICENUS, SPIRO, *B.* **22**, 3348). Oxalessigester reagiert in Gegenwart von Ammoniak mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, nach der Gleichung: $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_6H_5\cdot CHO + NH_3 = \begin{matrix} CO\text{------}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CO-NH-CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ $+ H_2O + C_2H_6O$ (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **138**, 977; **139**, 211; *A. ch.* [8] **12**, 5); analog dem Ammoniak reagieren gewisse primäre Amine, so entsteht mit Anilin die Verbindung $\begin{matrix} CO\text{------}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3367) (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 603; SI., COND., *C. r.* **139**, 211; *A. ch.* [8] **12**, 49). An Stelle von Benzaldehyd und Anilin kann auch Benzalanilin angewendet werden (SCH., BER., *B.* **30**, 602; SI., COND., *C. r.* **139**, 211; *A. ch.* [8] **12**, 50). Bei der Reaktion mit Benzal-β-naphthylamin entsteht die Verbindung $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und in geringer Menge eine Verbindung $\begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N:C\text{------}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_{10}H_7\cdot N:C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?) (SI., COND., *C. r.* **139**, 298; SI., MANGUIN, *A. ch.* [8] **13**, 365). — Oxalessigester gibt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2050) (W., *A.* **246**, 319). — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Diazoverbindung in essigsaurer Lösung Hydrazone des Dioxyweinsäureesters, mit überschüssiger Diazoverbindung in alkalischer Lösung Formazylderivate (RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 76, 83); so bildet sich bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Oxalessigester in schwach alkalischer Lösung Formazylameisensäureäthylester $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2092) (WISLICENUS, JENSEN, *B.* **25**, 3453).

Die verdünnte alkoholische Lösung von Oxalessigester wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelrot gefärbt (W., *A.* **246**, 318).

Ammoniak-Oxalessigester $NH_3 + C_8H_{12}O_5$. *B.* Aus berechneten Mengen Oxalessigester und Ammoniak in absolut-ätherischer Lösung unter Kühlung (WISLICENUS, BECKH, *B.* **28**, 789; *A.* **295**, 350) oder in Toluollösung bei 18° (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 247). Unbeständiges Krystallpulver. Schmilzt bei 83°, in Ammoniak und die Ammoniakverbindung des Oxalcitronensäurelactonesters zerfallend. Leicht löslich in Wasser, mit anfangs neutraler, dann alkalischer Reaktion (Dissoziation), schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (oder Äther), wie auch beim Stehen, in Ammoniak und die Ammoniakverbindung des Oxalcitronensäurelactonesters. Gibt mit Eisenchlorid intensive Rotfärbung. — $NaC_8H_{11}O_5$. *B.* Siehe bei Oxalessigsäurediäthylester, S. 782. Nadeln. Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (W., *A.* **246**, 316). — $NaC_8H_{11}O_5 + NaO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester, 1 Mol.-Gew. Essigsäureäthylester und einer 2 At.-Gew. Natrium enthaltenden, alkoholischen Äthylatlösung (W., *A.* **246**, 324). Krystalle. Kaum löslich in siedendem Alkohol. Wird durch Wasser in Natronlauge, Alkohol und die Mononatriumverbindung $NaC_8H_{11}O_5$ zerlegt, die dann durch die entstandene Natronlauge zu Oxalessigsäuremonoäthylester verseift wird. — Gemischtes Kupfersalz des Oxalessigsäuremethyläthylesters und Oxalessigsäurediäthylesters $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$. *B.* Aus der (wasserhaltigen) Kupferverbindung des Oxalessigsäurediäthylesters beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol (W., ENDRES, *A.* **321**, 377). Hellgrüne Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 132—133°. —

$Cu(C_8H_{11}O_5)_2 + H_2O$. *B.* Aus Oxalessigsäurediäthylester in 2—3 Volum absolutem Alkohol durch etwas mehr als die berechnete Menge Kupferacetat in konz. wäßr. Lösung (W., E., *A.* **321**, 373). Glänzende feurig-grüne Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Beim Erhitzen auf 95—100° oder bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol wird das Krystallwasser abgegeben. Die wasserfreie Verbindung krystallisiert aus Benzol in dunkelgrünen Blättchen, die an der Luft wieder 1 Mol. Wasser aufnehmen und dabei hellgrün werden. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 155—156°, die wasserfreie bei 162—163°. Liefert beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol das gemischte Kupfersalz des Oxalessigsäuremethyläthylesters und Oxalessigsäurediäthylesters, bei längerem Kochen damit das Kupfersalz des Oxalessigsäuremethyläthylesters. Durch Einw. von Natriummethylat in absolut-methylalkoholischer Lösung entsteht die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot C_7H_9O_4$ (s. bei Methyloxalylessigsäureäthylester, S. 781), durch Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung dagegen eine Natriumkupferverbindung des Oxalessigsäuremonoäthylesters (S. 780). — $Cu(C_8H_{11}O_5)_2 + 2NH_3$. Grüner Niederschlag (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 248). — $Ba(C_8H_{11}O_5)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (W., BE., *A.* **295**, 350). — $Fe(C_8H_{11}O_5)_3$. Dunkelrotes glänzendes Pulver (HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 19). — $Ni(C_8H_{11}O_5)_2$. Hellgrüne Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 145°. Leicht löslich in heißem Benzol (W., STOEBER, *B.* **35**, 549).

Verbindung $C_{11}H_{20}O_5N_2S$. *B.* Aus Oxalessigsäurediäthylester, S-Äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (S. 193) und Natronlauge (WHEELER, *Am.* **38**, 365). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure eine Verbindung, die aus Wasser in Nadeln oder Prismen krystallisiert und bei 206—207° schmilzt.

α.α-Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure durch mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, neben wenig Äthoxyfumarsäurediäthylester (MICHAEL, BUCHER, *B.* **29**, 1792; vgl. MI., MAISCH, *J. pr.* [2] **46**, 235). Neben Äthoxyfumarsäurediäthylester und Äthoxymaleinsäurediäthylester aus Acetylendicarbonsäurediäthylester und Natriumäthylat in der Kälte (MI., B., *B.* **29**, 1792). Findet sich unter den Produkten der Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat auf d-Weinsäure-diäthylester (B., *Am.* **23**, 74). — Kp_9: 127,5—130° (B., *Am.* **23**, 75). — Gibt bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge α.α-Diäthoxy-bernsteinsäure (S. 779) (B., *Am.* **23**, 75). Liefert mit konz. Salzsäure in der Kälte quantitativ Oxalessigsäure (MI., B., *B.* **29**, 1792).

Iminobernsteinsäurediäthylester bezw. **Aminobutendisäure-diäthylester** $C_8H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorfumarsäureester oder Chlormaleinsäureester (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 849) und 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr (TH.-M., *Bl.* [3] **11**, 483). Beim Erhitzen von Oxalessigsäureester mit alkoholischem Ammoniak (TH.-M., *Bl.* [3] **11**, 485). — Öl. Kp_{20}: 142—143° (TH.-M., *Bl.* [3] **11**, 483). — Mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht das Salz $KO_2C\cdot C_2H_3N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (TH.-M., *Bl.* [3] **11**, 484; **17**, 65). Beim Stehen mit Kupferacetat, Alkohol und etwas Essigsäure erfolgt Spaltung in Ammoniak und Oxalessigsäureester (TH.-M., *Bl.* [3] **11**, 484).

Bis-[oxalessigsäurediäthylester]-derivat des Harnstoffes, Carbonyl-bis-[iminobernsteinsäurediäthylester] $C_{17}H_{24}O_9N_2 = OC[N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man erhitzt 2 g Harnstoff, 2 ccm Eisessig und 12 g Oxalessigester bis zum Aufkochen (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 480). — Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther. Löslich in kalten Alkalien. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Ist gegen verdünnte kalte Salzsäure beständig. Gibt bei Einw. von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung Harnstoffnitrat. Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure entsteht eine bei 131° schmelzende Verbindung.

Bis-[oxalessigsäurediäthylester]-derivat des Guanidins, Iminomethylen-bis-[iminobernsteinsäurediäthylester] $C_{17}H_{25}O_8N_3 = HN:C[N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Aufkochen von 2 g kohlensaurem Guanidin und 8 g Oxalessigester mit 2 ccm Eisessig (MÜ., *J. pr.* [2] **56**, 479). — Tafeln (aus absolutem Alkohol). F: 147° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und in kalter verdünnter Salzsäure. Liefert ein Nitrosoderivat (s. u.). Wird von verdünnter Salzsäure, sowie von alkoholischem Ammoniak in Guanidin und Oxalessigsäureester zerlegt.

Nitrosiminomethylen-bis-[iminobernsteinsäurediäthylester] $C_{17}H_{24}O_9N_4 = ON\cdot N:C[N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Sättigen der kalten Lösung von Iminomethylen-bis-[iminobernsteinsäurediäthylester] in absolutem Alkohol mit nitrosen Gasen (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 483). — Tafeln (aus absolutem Alkohol). F: 127—128° (Zers.).

Oximinobernsteinsäurediäthylester, Isonitrosobernsteinsäurediäthylester, Oxalessigsäure-diäthylester-oxim $C_8H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Kon-

figuration vgl. CRAMER, *B.* **24**, 1201. — *B.* Aus der Natriumverbindung des Oxalessigsäurediäthylesters und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (PIUTTI, *G.* **17**, 520; vgl. P., *G.* **20**, 169, 170). Aus dem Silbersalz des hochschmelzenden Oximinobernsteinsäuremonoäthylesters (S. 781) und Äthyljodid (EBERT, *A.* **229**, 80; PIUTTI, *G.* **20**, 169). — Flüssig. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser inaktive Asparaginsäure (P., *G.* **17**, 520). Geht beim Eindampfen mit alkoholischem Natriumäthylat in den niedrigschmelzenden Oximinobernsteinsäuremonoäthylester (S. 781) über (P., *G.* **18**, 466; **20**, 171). — Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung, die schnell in Braun übergeht (P., *G.* **20**, 170).

Nitrosobernsteinsäurediäthylester $C_8H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. s. Bd. II, S. 627.

Bis-[oxalessigsäurediäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{19}H_{28}O_{10}N_4 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Malonsäuredihydrazid mit Oxalessigester (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **42**, 4800). — Nadeln (aus Ligroin + Chloroform). F: 127°.

Oxalessigsäurediisoamylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Natriumisoamylat, Oxalsäurediisoamylester und Essigsäureisoamylester in absolutem Äther (WISLICENUS, GROSSMANN, *A.* **277**, 379). — Öl. Kp_{23}: 167°. — $NaC_{14}H_{23}O_5$. Nädelchen (aus Äther). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — $Cu(C_{14}H_{23}O_5)_2$. Grüne glänzende Nädelchen (aus Alkohol). F: 83—85°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Stereoisomere 2-Amino-buten-(2)-amid-(1)-säure-(4)-äthylester von Thomas-Mamert $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Hochschmelzender Aminobutenamidsäureäthylester $C_6H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_2N \cdot CO \cdot C \cdot NH_2 \\ H \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N \cdot C \cdot CO \cdot NH_2 \\ H \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **17**, 64. — *B.* Beim Erhitzen von Chlorfumaramidsäureäthylester (Bd. II, S. 745) mit 6%igem absolut-alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100°, neben dem niedrigschmelzenden Aminobutenamidsäureäthylester und anderen Verbindungen (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 853). — Prismen (aus Wasser). F: 139,5° (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 854). Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in siedendem Wasser (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 854). — Gibt bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge das Salz $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2K$, das in wäßr. Lösung durch Aluminiumamalgam zu dl-α-Asparagin $H_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 372) reduziert wird (TH.-M., *Bl.* [3] **17**, 64). Die heiße wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz $Cu(C_6H_9O_4N)_2 = Cu[O \cdot C(CO \cdot NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ bezw. $Cu[O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot NH_2]_2$ (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 854).

b) Niedrigschmelzender Aminobutenamidsäureäthylester $C_6H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_2N \cdot C \cdot CO \cdot NH_2 \\ H \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N \cdot CO \cdot C \cdot NH_2 \\ H \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **17**, 64. — *B.* Beim Erhitzen von Chlorfumaramidsäureäthylester (Bd. II, S. 745) mit 6%igem absolut-alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100°, neben dem hochschmelzenden Aminobutenamidsäureäthylester und anderen Verbindungen (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 853). Aus dem Aminobutendisäurediäthylester (S. 784) mit konz. wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 855). — Prismen (aus verdünntem Methylalkohol). F: 118,5° (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 855). Ziemlich löslich in Methylalkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, reichlicher in heißem Wasser (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 855). — Gibt bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge das Salz $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2K$ (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 856), das in wäßr. Lösung mit Kupfersulfat oder Kupferacetat das entsprechende Kupfersalz $Cu(C_4H_5O_3N_2)$ gibt (TH.-M., *Bl.* [3] **13**, 856) und durch Aluminiumamalgam zu dl-α-Asparagin $H_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ reduziert wird (TH.-M., *Bl.* [3] **17**, 65).

Aminobutenamidsäureäthylester von Claus, Voeller $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH:C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 60 g Chlorfumarsäureester mit 300 ccm 5%igem alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (CLAUS, VOELLER, *B.* **14**, 152). — Prismen (aus Alkohol). F: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Butanondiamid, Oxalessigsäurediamid $C_4H_6O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Auflösen des bei 190—195° schmelzenden Aminobutendiamids (S. 786) in verdünnter Schwefelsäure (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **11**, 98). — Nädelchen. F: 180° (Zers.). — $Cu(C_4H_5O_3N_2)_2$. Olivgrünes Krystallpulver.

Aminobutendiamid von Thomas-Mamert $C_4H_7O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 Tl. Chlorfumarsäureester (Bd. II, S. 745) mit 10 Tln. konz. wäßr. Ammoniak unter Abkühlen (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 11, 96; PERKIN, *Soc.* **53**, 703). — Prismen. F: 190—195° (Zers.) (TH.-M.). — Wird von verdünnter Schwefelsäure in Butanondiamid (S. 785) umgewandelt (TH.-M.). Phenylhydrazin erzeugt Butanondiamidphenylhydrazon (Syst. No. 2050) (TH.-M.). Gibt bei der Einw. von Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak das Salz $KC_4H_5O_3N_2$ (TH.-M.). Liefert in heißer wäßr. Lösung mit Kupfersulfat das Kupfersalz des Butanondiamids (TH.-M.).

Aminobutendiamid von Claus, Voeller $C_4H_7O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorfumarsäureester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak (CLAUS, VOELLER, *B.* **14**, 152). — Blättchen. F: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

Oxalessigsäure-äthylester-nitril, Cyanbrenztraubensäure-äthylester $C_6H_7O_3N = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 5 g alkoholfreiem Natriumäthylat in ein Gemisch aus 15 g Oxalsäurediäthylester, 4 g Acetonitril und 65 g absolutem Äther (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 376). — Natriumsalz. Krystallinisch. — $AgC_6H_6O_3N$. Niederschlag.

Oximinobernsteinsäure-äthylester-nitril, α-Oximino-β-cyan-propionsäure-äthylester $C_6H_8O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyanbrenztraubensäureäthylesters (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 379). — Prismen (aus Wasser). F: 104°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, leicht löslich in absolutem Alkohol und in heißem Wasser.

Acetoximino-bernsteinsäure-äthylester-nitril, α-[Acetoximino]-β-cyan-propionsäure-äthylester $C_8H_{10}O_4N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oximino-β-cyan-propionsäure-äthylester mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 381). — Prismen. F: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Substitutionsprodukte der Oxalessigsäure.

α'-Chlor-α-oxo-bernsteinsäure-diäthylester, Chloroxalessigsäurediäthylester $C_8H_{11}O_5Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch allmähliches Vermischen von 20 g Oxalessigsäurediäthylester mit 15 g Sulfurylchlorid (PERATONER, *G.* **22** II, 38). — Flüssig. Kp_{120}: 160—170°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Oxalsäure und Chloressigsäure.

α'-Brom-α-oxo-bernsteinsäure-diäthylester, Bromoxalessigsäurediäthylester $C_8H_{11}O_5Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 10,9 g „Acetoxyfumarsäurediäthylester" (S. 469) bei —15° mit 8,3 g Brom (NEF, *A.* **276**, 219). Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Oxalessigsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff (WISLICENUS, *B.* **22**, 2914). Aus Oxalessigester in eiskalter Sodalösung durch Brom in 50 %igem Methylalkohol (BRÜHL, *B.* **36**, 1732). — Flüssig. Kp_{8-12}: 144—147° (W.). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot (W.).

α'.α'-Dibrom-α-oxo-bernsteinsäure-diäthylester, Dibromoxalessigsäurediäthylester $C_8H_{10}O_5Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei langsamem Versetzen von 1 Mol.-Gew. Oxalessigsäurediäthylester in Schwefelkohlenstoff mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom (WISLICENUS, *B.* **22**, 2912). — Öl. Kp_{20}: 165—168°. — Gibt mit alkoholischem Ammoniak Oxamid und Dibromacetamid. Wird durch Natronlauge unter Bildung von oxalsaurem Natrium zerlegt. Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht das Oxalsäure-bis-phenylhydrazid.

Schwefelhaltiges Analogon der Oxalessigsäure.

Thiooxalessigsäure bezw. Sulfhydrylmaleinsäure $C_4H_4O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brommaleinsäure und 3 Mol.-Gew. KSH neben etwas „Thiodimaleinsäure" (S. 469) (ANDREASCH, *M.* **18**, 83). — Dicker Sirup. Leicht löslich in Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. — Wird durch Benzylchlorid und Natronlauge in Benzylsulfhydrylmaleinsäure verwandelt, durch siedende Kalilauge rasch zersetzt.

2. ***Methylalpropandisäure, β-Oxo-äthan-α.α-dicarbonsäure, Formylmalonsäure*** $C_4H_4O_5 = OHC \cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. ***Methylsäure-propenolsäure, β-Oxy-äthylen-α.α-dicarbonsäure, Oxymethylenmalonsäure*** $C_4H_4O_5 = HO \cdot CH : C(CO_2H)_2$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von Aminomethylenmalonsäurediäthylester (S. 787)

mit Barytwasser (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* **59**, 749). — Die Säure ist in freiem Zustande nicht isoliert. — $BaC_4H_2O_5$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R., M.).

Diäthylester $C_8H_{12}O_5$ = $OHC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $HO\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester (S. 469) durch alkoholische Kalilauge bei 0° und Versetzen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **297**, 78). — Farbloses Öl. Kp: 217—219° (fast ohne Zersetzung) (CL.); Kp_{12}: 107—109° (CL.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther (CL.). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 954. Leicht löslich in wäßr. Alkalicarbonaten. Wird durch Alkalien in Malonsäure und Ameisensäure gespalten (CL.). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelorangerot (CL.). Einfluß der Lösungsmittel auf die Intensität dieser Reaktion: WISLICENUS, *B.* **32**, 2839. — $KC_8H_{11}O_5$. Prismen (aus Alkohol) (CL.). — $Cu(C_8H_{11}O_5)_2 + H_2O$. Hellgrüne Blättchen (aus wäßr. Alkohol) (CL.). — $Ba(C_8H_{11}O_5)_2$. Täfelchen (CL.). Schmilzt wasserhaltig bei 119°. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 138° (CL.).

Iminomethyl-malonsäure-diäthylester bezw. **Aminomethylen-malonsäure-diäthylester** $C_8H_{13}O_4N$ = $HN:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $H_2N\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylenmalonsäured äthylester (S. 469) und wäßrigem Ammoniak (CLAISEN, *A.* **297**, 77). Entsteht neben Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) aus Hydrazomethylenmalonsäure-tetraäthylester (s. u.) und Ammoniak (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1012). Neben Malonsäurediamid bei 14-tägigem Stehen von α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) mit konz. wäßr. Ammoniak (R., MORRELL, *Soc.* **59**, 747). Aus α-Butylen-α.α.γ.γ.δ-pentacarbonsäure-pentaäthylester (Bd. II, S. 882) durch konz. wäßr. Ammoniak (GUTHZEIT, JAHN, *J. pr.* [2] **66**, 12). Entsteht auch aus α-Benzyl-α.γ-dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylester und konz. wäßr. Ammoniak (R., M., *Soc.* **59**, 748). Aus dem bei 103° schmelzenden Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-octaäthylester (Syst. No. 1050) mit alkoholischem Ammoniak (G., WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 399, 420). — Prismen (aus Wasser). Nadeln (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei 56—57°, wird bei sehr langsamem Weitererhitzen wieder fest und schmilzt schließlich bei etwa 65—67° (G., J.). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (R., M., *Soc.* **59**, 747). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Ammoniak und Oxymethylenmalonsäure (S. 786) (R., M., *Soc.* **59**, 749). Gibt mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade unter Ammoniakentwicklung Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (R., M., *B.* **27**, 2747); in analoger Weise entsteht mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (R., M., *B.* **27**, 2742). Beim Kochen mit Anilin entstehen unter Ammoniakentwicklung Malonsäuredianilid $CH_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1618), Anilinomethylen-malonanilsäureester $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1654) und Diphenylformamidin $C_6H_5\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1607) (R., M., *B.* **27**, 2744).

Ureidomethylen-malonsäurediäthylester $C_9H_{14}O_5N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester, S-Äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (S. 193) und Natronlauge (WHEELER, JOHNSON, JOHNS, *Am.* **37**, 397). Aus Aminomethylen-malonsäure-diäthylester und Kaliumcyanat in Wasser (RUHEMANN, *Soc.* **91**, 1359 Anm.). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). Blättchen (aus Wasser). F: 205° (Zers.) (R.), 206° (Zers.) (W., J., J.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem Wasser (W., J., J.; R.).

Hydrazomethylenmalonsäure-tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8N_2$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C:CH\cdot NH\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat (1 Mol.) bei 0° (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1010). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Hydrazin, Malonsäure und Ameisensäure. Beim Erwärmen mit Ammoniak erfolgt Spaltung in Alkohol, Aminoäthylendicarbonsäureester (s. o.) und Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696). Hydrazinhydrat erzeugt Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester. — $Na_2C_{16}H_{22}O_8N_2$ (bei 100°). Gelbe Nadeln.

Aminomethylen-malonsäure-äthylester-amid $C_6H_{10}O_3N_2$ = $HN:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei mehrmonatigem Stehen von α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit konz. wäßr. Ammoniak (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* **61**, 791). Bei der Einw. von 2,5%igem alkoholischem Ammoniak auf das Imid $\begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot O\cdot C:NH \end{array}$ (Syst. No. 2622) oder das entsprechende Äthylimid (Syst. No. 2622) (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] **80**, 45, 53). — Tafeln (aus Wasser). F: 169—170° (R., M.). Unlöslich in Äther (R., M.).

Formylmalonsäure-methylester-nitril, Formylcyanessigsäure-methylester bezw. **Oxymethylencyanessigsäure-methylester** $C_5H_5O_3N$ = OHC·CH(CN)·CO_2·CH_3 bezw. HO·CH:C(CN)·CO_2·CH_3. *B.* Durch Verseifen des Methoxy- oder Äthoxy-methylen-cyanessigsäure-methylesters (S. 469, 470) mit Barytwasser (DE BOLLEMONT, *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29). — Krystalle. F: 136—137° (DE B., *C. r.* **129**, 52; *Bl.* [3] **25**, 30). Destilliert nicht unzersetzt im Vakuum (DE B., *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (DE B., *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,505 \times 10^{-2}$ (DE B., *Bl.* [3] **25**, 33). Zersetzt Carbonate und Acetate (DE B., *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29). Gibt mit Ammoniak Iminomethylcyanessigsäure-methylester (DE B., *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29, 39). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv braunorange gefärbt (DE B., *C. r.* **129**, 51; *Bl.* [3] **25**, 29). — $Cu(C_5H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle, die bei 110° in das dunkler grün gefärbte, wasserfreie Salz übergehen (DE B., *C. r.* **129**, 52; *Bl.* [3] **25**, 35). — $AgC_5H_4O_3N$. Krystallbüschel (DE B., *C. r.* **129**, 52; *Bl.* [3] **25**, 35). — $Ba(C_5H_4O_3N)_2$. Krystallisiert, je nach der Konzentration der Lösung, mit wechselnden Mengen Krystallwasser (DE B., *C. r.* **129**, 52; *Bl.* [3] **25**, 34).

Iminomethylmalonsäure-methylester-nitril, Iminomethylcyanessigsäure-methylester bezw. **Aminomethylenmalonsäure-methylester-nitril, Aminomethylencyanessigsäure-methylester** $C_5H_6O_2N_2$ = HN:CH·CH(CN)·CO_2·CH_3 bezw. H_2N·CH:C(CN)·CO_2·CH_3. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf den Methoxy- oder Äthoxy-methylen-cyanessigsäuremethylester (DE B., *Bl.* [3] **25**, 40). — Wasserhaltige Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Ammoniak). Verliert das Krystallwasser beim Stehen über Schwefelsäure. F: 128°.

Formylmalonsäure-äthylester-nitril, Formylcyanessigsäure-äthylester bezw. **Oxymethylencyanessigsäure-äthylester** $C_6H_7O_3N$ = OHC·CH(CN)·CO_2·C_2H_5 bezw. HO·CH:C(CN)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Äthoxymethylencyanessigsäure-äthylester durch n-Natronlauge (DE B., *C. r.* **129**, 52; *Bl.* [3] **25**, 36). — Blättchen. F: 68—69°. Destilliert nicht unzersetzt im Vakuum. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelorange. Schwächer sauer als der Methylester. — $Cu(C_6H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Blaugrünes Krystallpulver. — $Ba(C_6H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Iminomethylmalonsäure-äthylester-nitril, Iminomethylcyanessigsäure-äthylester bezw. **Aminomethylenmalonsäure-äthylester-nitril, Aminomethylencyanessigsäure-äthylester, β-Amino-α-cyan-acrylsäure-äthylester** $C_6H_8O_2N_2$ = HN:CH·CH(CN)·CO_2·C_2H_5 bezw. H_2N·CH:C(CN)·CO_2·C_2H_5. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester (DE B., *Bl.* [3] **25**, 41). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Kp_{19}: 216°.

β-[S-Äthyl-isothioureido]-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_9H_{13}O_2N_3S$ = C_2H_5·S·C(NH_2):N·CH:C(CN)·CO_2·C_2H_5 bezw. C_2H_5·S·C(:NH)·N:CH·CH(CN)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester (1 Mol.-Gew.), S-Äthylisothioharnstoff-Hydrobromid (1 Mol.-Gew.) und Natriumhydroxyd (1 Mol.-Gew.) in Alkohol bei 0° (JOHNSON, *Am.* **42**, 510). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 130° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit verdünnten Alkalien 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-cyan-pyrimidin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 3702).

Iminomethylmalonsäure-propylester-nitril bezw. **Aminomethylencyanessigsäure-propylester** $C_7H_{10}O_2N_2$ = HN:CH·CH(CN)·CO_2·C_3H_7 bezw. H_2N·CH:C(CN)·CO_2·C_3H_7. Prismen (aus wäßr. Ammoniak). F: 46° (DE B., *Bl.* [3] **25**, 41).

Formylmalonsäure-isoamylester-nitril, Formylcyanessigsäure-isoamylester bezw. **Oxymethylencyanessigsäure-isoamylester** $C_9H_{13}O_3N$ = OHC·CH(CN)·CO_2·C_5H_{11} bezw. HO·CH:C(CN)·CO_2·C_5H_{11}. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Ameisensäureisoamylester sowohl mit Natrium-Cyanessigsäureäthylester wie mit Natrium-Cyanessigsäureisoamylester (DE B., *C. r.* **128**, 1338; *Bl.* [3] **25**, 15). — Der Ester ist in freiem Zustande nicht erhalten worden. — Natriumsalz. Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser. — $AgC_9H_{12}O_3N$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_{12}O_3N)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

Iminomethylmalonsäure-isoamylester-nitril bezw. **Aminomethylencyanessigsäure-isoamylester** $C_9H_{14}O_2N_2$ = HN:CH·CH(CN)·CO_2·C_5H_{11} bezw. H_2N·CH:C(CN)·CO_2·C_5H_{11}. Blättchen (aus Äther). F: 101° (DE B., *Bl.* [3] **25**, 42).

β-[S-Äthyl-isothioureido]-α-cyan-acrylsäure-[S-äthyl-isothioureid] $C_{10}H_{15}ON_5S_2$ = C_2H_5·S·C(NH_2):N·CH:C(CN)·CO·N:C(NH_2)·S·C_2H_5 bezw. C_2H_5·S·C(:NH)·N:CH·CH(CN)·CO·NH·C(:NH)·S·C_2H_5. *B.* Aus Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester (1 Mol.-Gew.), S-Äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (1,7 Mol.-Gew.) und Natriumhydroxyd (1,7 Mol.-Gew.) in Alkohol (JOHNSON, *Am.* **42**, 512). — Prismen (aus Wasser). F: 164—165° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-cyan-pyrimidin-dihydrid-(3.4), beim Abdampfen mit Salzsäure 2.4-Dioxo-5-cyan-pyrimidin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3697).

3. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_5$.

1. ***Pentanon-(2)-disäure, α-Oxo-propan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxo-glutarsäure, α-Keto-glutarsäure*** $C_5H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des Oxalbernsteinsäuretriäthylesters mit Salzsäure (BLAISE, GAULT, *C. r.* **147**, 199). — *Darst.* Man läßt Oxalbernsteinsäureester über Nacht mit rauchender Salzsäure stehen, kocht die Lösung bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung und dampft auf dem Wasserbade ein (GABRIEL, *B.* **42**, 655 Anm. 3). — F: 112—113° (B., GAU.). Gibt mit Hydrazinsulfat und Natronlauge 6-Oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3) $OC<\begin{matrix}NH—N\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3696) (GAB., *B.* **42**, 656).

Pentanoxim-(2)-disäure, α-Oximino-glutarsäure, α-Isonitroso-glutarsäure $C_5H_7O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2—2½-stündigem Kochen von 1 Tl. γ-Isonitroso-γ-cyan-buttersäure (s. u.) oder der isomeren Furazanpropionsäure mit 2 Tln. KOH und 6 Tln. Wasser; man säuert stark mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit Äther aus (WOLFF, *A.* **260**, 112). Aus α-Oximino-glutarsäure-diäthylester durch Verseifung mit Soda (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1940). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Kohlendioxyd-Entwicklung bei 152° (Wo.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform und Benzol (Wo.). — Wird durch Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Kohlendioxyd und Succinamidsäure zersetzt (Wo.). Wird durch Zinn und Salzsäure zu dl-Glutaminsäure reduziert (Wo.). — Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine gelbrote, nach einiger Zeit dunkler werdende Farbreaktion (WI., G.). — $BaC_5H_5O_5N + 1½H_2O$. Nadeln. Kaum löslich in siedendem Wasser (Wo).

α-Oximino-glutarsäure-diäthylester $C_9H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester und Äthylnitrit in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1939). Durch Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester in kalter konz. Schwefelsäure (W., G.). — Nadeln (aus Äther, Benzol oder heißem Wasser). F: 62—63°. Etwas löslich in heißem Wasser.

Pentanoxim-(2)-nitril-(1)-säure-(5), γ-Oximino-γ-cyan-buttersäure, γ-Isonitroso-γ-cyan-buttersäure $C_5H_6O_3N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung der isomeren Furazanpropionsäure in Natronlauge oder Ammoniak in der Kälte; man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (WOLFF, *A.* **260**, 107). — Prismen (aus Äther + Benzol). F: 87°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Verbindet sich direkt mit Hydroxylamin. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und α-Oximino-glutarsäure. Erwärmt man die Säure 1—2 Minuten lang mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf 60° und gibt dann vorsichtig Wasser hinzu, so entsteht eine Blaufärbung. — $Ca(C_5H_5O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

Pentanoxim-(2)-amidoxim-(1)-säure-(5) $C_5H_9O_4N_3 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Isonitroso-γ-cyan-buttersäure und Hydroxylamin (WOLFF, *A.* **260**, 110). — Nadeln (aus Wasser). F: 158° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Löst sich in kochender verdünnter Salzsäure mit tiefroter Farbe, die durch Alkalien in Blau übergeht. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt.

2. ***Pentanon-(3)-disäure, β-Oxo-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-Oxo-glutarsäure, β-Keto-glutarsäure, Aceton-α.α'-dicarbonsäure,*** gewöhnlich schlechthin ***Acetondicarbonsäure*** genannt, $C_5H_6O_5 = CO(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit konzentrierter Schwefelsäure, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser (v. PECHMANN, *B.* **17**, 2543; Höchster Farbw., D. R. P. 32245; *Frdl.* **1**, 216). Aus Citronensäuredimethylester durch Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat (SCHROETER, *B.* **38**, 3195). Bei der Oxydation von Citronensäure mit Kaliumpermanganat (DENIGÈS, *C. r.* **130**, 32). Der Diäthylester entsteht aus γ-Cyan-acetessigsäureäthylester und Alkohol durch Chlorwasserstoff (HALLER, HELD, *C. r.* **111**, 683; *B.* **24** Ref., 38). Der Diäthylester entsteht bei der Destillation von rohem Aceton-α.α.α'-tricarbonsäure-triäthylester unter vermindertem Druck (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1283). Acetondicarbonsäure tritt als intermediäres Zersetzungsprodukt beim Aufbewahren von Zuckerkalk auf (v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3058; **41**, 3981). — *Darst.* Man gibt zu 500 g gepulverter Citronensäure 1000 g rauchende Schwefelsäure (von 15% SO_3), erwärmt nach ¼ Stunde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlenoxyd-Entwicklung, bringt durch äußere Kühlung die Temperatur auf 5°, gibt 500 g Eis zu und läßt in Eiswasser stehen, bis die Temperatur abermals auf 5° gesunken ist; dann filtriert man die ausgeschiedene Säure auf Flanellfilter ab, preßt sie aus und krystallisiert sie aus Äther um (JERDAN, *Soc.* **75**, 809 Anm.; vgl. v. PECH., *A.* **261**, 156).

Nadeln (aus Essigester). Schmilzt bei 135° unter Zerfall in Kohlendioxyd und Aceton (v. PECH., *A.* **261**, 158). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester, noch schwerer in Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (v. PECH., *A.* **261**, 158). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,9 \times 10^{-4}$ (ANGELI, *G.* **22** II, 31). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren in Kohlendioxyd und Aceton (v. L., *B.* **26**, 3058); dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren und Alkalien (v. PECH., *A.* **261**, 158, 164). Die Salze zerfallen schon in der Kälte allmählich in Aceton und Carbonate (v. PECH., *A.* **261**, 158). Acetondicarbonsäure wird durch Natriumamalgam zu β-Oxy-glutarsäure reduziert (v. PECH., JENISCH, *B.* **24**, 3250). Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure entsteht Citracumalsäure $\begin{matrix} CO\text{———}CH:C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ O\cdot C(CH_2\cdot CO_2H):C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) (NIEME, v. PECH., *A.* **261**, 199). Acetondicarbonsäure wird von salpetriger Säure in CO_2 und Diisonitrosoaceton zerlegt (v. PECH., WEHSARG, *B.* **19**, 2465). Konz. alkoh. Kalilauge spaltet in Essigsäure und Malonsäure (v. PECH., *A.* **261**, 165). Beim Versetzen der wäßr. Lösung der Acetondicarbonsäure mit Brom entsteht Pentabromaceton und α.α.α'.α'-Tetrabrom-aceton (LEDERER, D. R. P. 98009; *C.* **1898** II, 742; BERGESIO, SABBATANI, *C.* **1899** I, 596). Bei der Behandlung mit Jod in wäßr. Lösung bei Gegenwart von HI-bindenden Substanzen entstehen Jodderivate des Acetons (LED., D. R. P. 95440; *C.* **1898** I, 811); beim Kochen mit wäßr. Jodsäurelösung entsteht α.α.α'.α'-Tetrajod-aceton (ANGELI, LEVI, *G.* **23** II, 97). Läßt man mit Chlorwasserstoff gesättigte alkoh Acetondicarbonsäure-Lösungen mehrere Wochen stehen, so erhält man neben 40—50% Acetondicarbonsäurediäthylester 25—30% 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2)-triäthylester (v. PECHMANN, WOLMANN, *B.* **31**, 2015); zur Entstehung dieser Verbindung vgl. auch die Artikel Acetondicarbonsäuredimethylester und -diäthylester. Verhalten der Acetondicarbonsäure und ihres Diäthylesters gegen Äthylmercaptan: POSNER, *B.* **32**, 2803. Aus dem Diäthylester der Acetondicarbonsäure kann man durch Anlagerung von HCN und Verseifen des entstandenen Produktes erst mit konz. Salzsäure, dann mit Natronlauge Citronensäure erhalten (v. PECH., DÜNSCHMANN, *A.* **261**, 162). Acetondicarbonsäure liefert mit Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid) Dehydracetcarbonsäure $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot C\cdot CO_2H \\ CO-O-C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2621) (v. PECH., NEGER, *A.* **273**, 194). Verbindet sich in Gegenwart von H_2SO_4 mit Phenolen unter Wasseraustritt: so entsteht mit Resorcin 7-Oxy-cumarin-essigsäure-(4) $HO\cdot C_6H_3\langle\begin{matrix} O\text{———}CO \\ C(CH_2\cdot CO_2H):CH \end{matrix}$ (v. PECH., BURTON, *A.* **261**, 167). Kondensiert sich mit Benzaldehyd bei Sättigung mit Chlorwasserstoff zu α.α'-Diphenyl-tetrahydro-γ-pyron-β.β'-dicarbonsäure (PETRENKO-KRITSCHENKO, PLOTNIKOW, *B.* **30**, 2802; Ж. **31**, 464); Kondensation mit Substitutionsprodukten des Benzaldehyds: PE.-KR., *B.* **31**, 1508; **32**, 809; Kondensation von Aldehyden mit Acetondicarbonsäureestern s. bei diesen (S. 791, 792). Salzsaures Phenylhydrazin reagiert mit freier Acetondicarbonsäure in wäßr. Lösung unter Bildung von 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3) (v. PECH., JE., *B.* **24**, 3253); das Dinatriumsalz der Acetondicarbonsäure liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Körper, der rasch in Phenylhydrazin, Acetonphenylhydrazon und Kohlendioxyd zerfällt (v. PECH., JE., *B.* **24**, 3254). Mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat entsteht Mesoxaldialdehyd-bisphenylhydrazon $CO(CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (v. PECH., JE., *B.* **24**, 3257; vgl. HENLE, SCHUPP, *B.* **38**, 1372).

Vgl. auch das chemische Verhalten des Dimethylesters und des Diäthylesters der Acetondicarbonsäure.

Verhalten der Acetondicarbonsäure im Tierkörper: SABBATANI, *C.* **1899** II, 22.

Acetondicarbonsäure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (v. PECH., *A.* **261**, 158). — Nachweis sehr geringer Mengen und chronometrische Bestimmung der Acetondicarbonsäure mittels Mercurisulfats in saurer Lösung: DENIGÈS, *C. r.* **128**, 681; *A. ch.* [8] **12**, 396.

$2HgC_5H_4O_5 + HgSO_4 + 2HgO$. *B.* Beim Eingießen von wäßr. Lösungen der Acetondicarbonsäure in eine siedende Lösung von Mercurisulfat (DENIGÈS, *C. r.* **128**, 680; **130**, 33). — Weiße Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure (D., *C. r.* **128**, 681).

Pentanoxim-(3)-disäure, β-Oximino-glutarsäure, β-Isonitroso-glutarsäure $C_5H_7O_5N = C(:N\cdot OH)(CH_2\cdot CO_2H)_2$. Große Krystalle. F: 53—54°. Verliert über H_2SO_4 1 Mol. H_2O und schmilzt dann bei 89° (EMERY, *B.* **23**, 3765). — $Ag_2C_5H_5O_5N$. Verpufft beim Erhitzen.

Acetondicarbonsäuredimethylester $C_7H_{10}O_5 = CO(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigung einer methylalkoholischen Lösung der Säure mit trocknem Chlorwasserstoff (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] **23**, 165). — Flüssig. Kp_{25}: 150° (HA., HE.); Kp_{12}: 128° (EMERY, *B.* **23**, 3762). — Beim Erhitzen auf 170—180° entsteht 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.5)-essig-

säure-(2)-trimethylester; die analoge Umwandlung erleidet der Diäthylester beim Erhitzen allein für sich nicht (DOOTSON, *Soc.* **77**, 1196). Gibt mit Cyankalium und rauchender Salzsäure in Äther Citronensäuredimethylesternitril $HO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CN$ (SCHROETER, *B.* **38**, 3196). Die Natriumverbindung des Acetondicarbonsäuredimethylesters liefert mit Essigsäure-[β-brom-äthyl]-ester den [β-Acetoxy-äthyl]-acetondicarbonsäuredimethylester (HA., M., *C. r.* **139**, 100; *Bl.* [3] **33**, 621). Bei der Kondensation von Acetondicarbonsäuredimethylester mit Benzaldehyd durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entsteht α.α'-Diphenyl-tetrahydro-γ-pyron-β.β'-dicarbonsäure-dimethylester (Syst. No. 2621) (PETRENKO-KRITSCHENKO, POPIEL, Ж. **31**, 470; *J. pr.* [2] **60**, 157); die Kondensation mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Diäthylamin führt nach PE.-KR., JELTSCHANINOW (Ж. **31**, 908; *C.* **1900 I**, 608) zu Benzyliden-bis-[acetondicarbonsäuredimethylester] (Syst. No. 1392); sättigt man ein Gemisch von Acetondicarbonsäuredimethylester und Benzaldehyd mit trocknem Ammoniak, so entsteht 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (Syst. No. 3368) (PE.-KR., ZONEW, Ж. **38**, 551; *B.* **39**, 1358). Acetondicarbonsäuredimethylester kondensiert sich mit Furfurol bei Sättigung mit trocknem Ammoniak zu der Verbindung

$$CH_3\cdot O_2C\cdot CH{<}\begin{matrix}C(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\\ CO\text{------------}CH(CO_2\cdot CH_3)\end{matrix}{>}CH\cdot C{<}\begin{matrix}O\text{—}CH\\ \quad\ \ \|\\ CH\cdot CH\end{matrix}$$

(Syst. No. 2626) (PE.-KR., LEWIN, MENTSCHIKOWSKI, *B.* **40**, 2883; vgl.: RABE, ELZE, *A.* **323**, 94; R., Privatmitteilung).

Acetondicarbonsäurediäthylester $C_9H_{14}O_5 = CO(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff (EMERY, *B.* **23**, 3762, Anm.). Weitere Bildungsweisen s. im Artikel Acetondicarbonsäure. — *Darst.* Durch Eingießen des Reaktionsgemisches aus Citronensäure und rauchender Schwefelsäure (s. Darstellung der Acetondicarbonsäure) in stark gekühlten absoluten Alkohol (PERATONER, STRAZZERI, *G.* **21 I**, 295; PINNER, *B.* **28**, 480).

Schwach riechendes Öl. Kp: 250°; Kp_{130}: 195°; Kp_{50}: 169—174° (v. PECHMANN, *A.* **261**, 161); Kp_{38}: 165° (PERKIN, *Soc.* **61**, 839); Kp_{10-12}: 135—137° (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1996 Anm.); Kp_{13}: 140°; Kp_{12}: 138°; Kp_9: 132° (EMERY, *B.* **23**, 3762). D^{17}: 1,1130 (v. PECH., *A.* **261**, 161); D_4^{20}: 1,113 (E.); D_4^4: 1,1269; D_{25}^{25}: 1,1090; D_{50}^{50}: 1,0934; D_{100}^{100}: 1,0740 (PERKIN). — Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol usw. (v. PECH., *A.* **261**, 161). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 142. Ultraviolette Absorption: BALY, DESCH, *Soc.* **87**, 775. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. Löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien (v. PECH., *A.* **261**, 161).

Mit Phosphorpentachlorid entsteht β-Chlor-glutaconsäurediäthylester (BURTON, v. PECH., *B.* **20**, 147). — Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und dem gleichen Volum in einer Kältemischung gesättigten wäßr. Ammoniaks entsteht β-Oxy-β-amino-glutarsäure-äthylester-amid $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 793) (STOKES, v. PECH., *B.* **19**, 2694); mit dem doppelten Volum bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks entsteht β-Imino-glutarsäurediäthylester (S. 793) (EMERY, *B.* **23**, 3762). Liefert mit Hydrazinhydrat Pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] **64**, 334). — Geschwindigkeit der Reaktion von Acetondicarbonsäureester mit Kaliumdisulfat: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 495. Die Kaliumverbindung des Acetondicarbonsäureesters liefert beim Kochen mit Wasser Acetessigester (v. PECH., *A.* **261**, 164). — Natrium erzeugt aus Acetondicarbonsäureester 4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2)-triäthylester (CORNELIUS, v. PECH., *B.* **19**, 1448), bei Gegenwart von etwas Alkohol dagegen die Verbindung

```
       /- - - -—OH
HO—<          >——C:CH·CO2·C2H5
       \———————OH
     |
     CO————— O
```

(Syst. No. 2626) (v. PECH., WOLMANN, *B.* **31**, 2014); beide Stoffe entstehen reichlich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des Acetondicarbonsäureesters in Gegenwart von geringen Mengen gewisser Metalle oder Metalloxyde (JERDAN, *Soc.* **71**, 1106; **75**, 809). — Trocknes Chlor erzeugt Tetrachloracetondicarbonsäurediäthylester (DOOTSON, *Soc.* **75**, 169). Die Dinatriumverbindung des Acetondicarbonsäureesters wird von Jod in Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester und weiterhin in Hydrochinontetracarbonsäuretetraäthylester umgewandelt (v. PECH., WOLMANN, *B.* **30**, 2570). — Rauchende Salpetersäure erzeugt die Verbindung

```
C2H5·O2C·C · CO · C·CO2·C2H5
         ··       ·>O
         N—O—N
```

(Syst. No. 4647) (HENRY, v. PECH., *B.* **26**, 1001; WIELAND, Privatmitteilung) und Furoxandicarbonsäurediäthylester

```
C2H5·O2C·C——C·CO2·C2H5
         ··    ·>O
         N·O·N
```

(Syst. No. 4645) (ULPIANI, BERNARDINI, *R. A. L.* [5] **13 II**, 334; *G.* **35 II**, 4; WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 43). Acetondicarbonsäureester liefert in Gegenwart von Salzsäure mit 1 Mol.-Gew.

Isoamylnitrit α-Oximino-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester (S. 834), mit überschüssigem Isoamylnitrit Oxy-isoxazoldicarbonsäurediäthylester $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C - CO - CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ N \text{———} O \end{matrix}$ (Syst. No. 4329) (v. PECH., *B.* **24**, 860).

Acetondicarbonsäureester liefert durch Einwirkung von Äthyljodid in Gegenwart von alkoholischer Natriumäthylat-Lösung α-Äthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäureester (S. 808) und α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäureester (S. 817) (DÜNSCHMANN, V. PECHMANN, *A.* **261**, 175). Die Kondensation seiner Natriumverbindung mit Epichlorhydrin in Alkohol führt zu der Verbindung $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot O \\ CH_2 \text{——} CH \cdot CH_2Cl \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) (HALLER, MARCH, *C. r.* **136**, 435; *Bl.* [3] **31**, 440). — Beim Behandeln von Acetondicarbonsäureester mit Acetaldehyd und HCl entsteht α.α'-Dimethyl-tetrahydro-γ-pyron-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 2621) (PETRENKO-KRITSCHENKO, STANISCHEWSKI, *B.* **29**, 995); analog verläuft die Reaktion mit Benzaldehyd (PE.-KR., ST.; PE.-KR., JELTSCHANINOW, Ж. **31**, **906**; *C.* **1900** I, 608). Kondensation mit Aldehyden in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen s. u. — Über die Einw. von Orthoameisensäureester bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid vgl. ERRERA, *B.* **31**, 1682. Die Dinatriumverbindung des Acetondicarbonsäureesters liefert mit Acetylchlorid 2.6-Dimethyl-pyron-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 2621) (PER., STR., *G.* **21** I, 298); über die Bildung von kolloidalem NaCl, bei der Reaktion zwischen Natrium-Acetondicarbonsäurediäthylester und Acetylchlorid in Benzol vgl. PAAL, KÜHN, *B.* **39**, 2862. Aus der Natriumverbindung des Esters und Benzoylchlorid resultiert 2.6-Diphenyl-pyron-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (DÜ., V. PECH., *A.* **261**, 189). Acetondicarbonsäureester gibt mit β-Jod-propionsäureester in alkoholischer Natriumäthylatlösung den Tetraäthylester der 4.6-Dimethylsäure-nonanon-(5)-disäure (V. PECH., SIDGWICK, *B.* **37**, 3816). Mit Oxalester und $NaO \cdot C_2H_5$ entsteht Cyclopentantrion-(2.4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1368a) (RIMINI, *G.* **26** II, 375). Bei der Einw. von Oxalsäureäthylesterchlorid auf Natrium-Acetondicarbonsäureester entsteht Pyrontetracarbonsäuretetraäthylester (Syst. No. 2622) (PER., STR., *G.* **21** I, 302); Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit Bernsteinsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat: RI.; JERDAN, *Soc.* **75**, 809 Anm. Durch Einw. von Chlorcyan auf Natrium-Acetondicarbonsäureester entsteht Cyanacetondicarbonsäureester (DERÔME, *C. r.* **130**, 1475). Acetondicarbonsäureester liefert mit Schwefelkohlenstoff und gepulvertem KOH die Verbindung $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ KS \cdot C - S - C \cdot SK \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) (APITZSCH, BLEZINGER, *B.* **41**, 4031). Die Natriumverbindung des Acetondicarbonsäureesters liefert mit Äthoxymethylenacetessigester Oxy-methyltrimesinsäuretriäthylester $C_6H(OH)^4(CH_3)^2(CO_2 \cdot C_2H_5)_3{}^{1.3.5}$ mit Äthoxymethylenmalonester Dioxytrimesinsäuretriäthylester (ERRERA, *B.* **32**, 2776, 2792). — Die Einw. von Anilin auf Acetondicarbonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur führt zu β-Phenylimino-glutarsäureester (Syst. No. 1654); erfolgt die Einw. bei 100° im geschlossenen Rohr, so entstehen Acetondicarbonsäuredianilid, das Acetondicarbonsäure-äthylester-anilid und β-Phenyliminο-glutarsäure-äthylester-anilid (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3439). Mit Phenetidin entsteht β-[p-Äthoxy-phenylimino]-glutarsäure-diäthylester (Syst. No. 1849) (SCHROETER, *B.* **38**, 3186). Durch Einw. von m-Phenylendiamin bei 100° im geschlossenen Rohr entsteht 7(?)-Amino-chinolon-(2)-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3441) (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3448). — Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester unter Eiskühlung und Sättigung mit trocknem Ammoniak entstehen stereoisomere γ-Piperidon-derivate der Formel: $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3368) (PE.-KR., ZONEW, Ж. **38**, 551; *B.* **39**, 1358); analog entstehen mit Benzaldehyd und Methyl- bezw. Äthylamin zwei stereoisomere N-alkylierte Verbindungen (PE.-KR., *B.* **42**, 3684, 3689). Kondensiert man 2 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd durch Zugabe von etwas Diäthylamin oder durch Sättigung mit trocknem Ammoniak, so entsteht der Tetraäthylester

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH < \begin{matrix} C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ CO \text{————————} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} > CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1501) (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 347; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94); analog verläuft die Reaktion mit Zimtaldehyd (PE.-KR., LEWIN, *B.* **40**, 2882; RABE, Privatmitteilung). Acetondicarbonsäureester bildet mit 2 Mol. Benzylidenanilin in konz. Benzollösung das Additionsprodukt $OC[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1918) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 498; vgl. SCHIFF, *B.* **31**, 1390), in alkoholischer Lösung den 1.2.6-Triphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (CH. M.). Die Kondensation mit o-Phthalsäuredialdehyd in Gegenwart von einigen Tropfen Diäthylamin führt zu dem Ester $C_6H_4 < \begin{matrix} CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} > CO$ (Syst. No.

1343) (THIELE, SCHNEIDER, *A.* **369**, 294). Mit Salicylaldehyd und etwas Piperidin entstehen je nach den Mengenverhältnissen die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{O-CO}_{CH:\dot{C}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 2620) oder $C_6H_4\langle{}^{O-CO}_{CH:\dot{C}\cdot CO\cdot\dot{C}:CH-}{}^{CO-O}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2790) (KNÖVENAGEL, LANGENSIEPEN, *B.* **37**, 4492). Bei der Einw. von Chloraceton und Ammoniak entsteht 4-Methyl-furfuran-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{---}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ H\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ neben nur geringen Mengen von Pyrrolderivaten (FEIST, MOLZ, *B.* **32**, 1766). — Acetondicarbonsäureester liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(3)-äthylester (V. PECH., BURTON, *A.* **261**, 170). Gibt mit p-Nitro-isodiazobenzolnatrium in neutraler, sodaalkalischer oder schwach ätzalkalischer Lösung, sowie mit p-Nitro-benzoldiazoniumsalzen in essigsaurer Lösung p-Nitro-benzol-azo-acetondicarbonsäurediäthylester und andere Produkte (BÜLOW, HÖPFNER, *B.* **34**, 77).

$KC_9H_{13}O_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. KOH in Alkohol (DÜNSCHMANN, V. PECHMANN, *A.* **261**, 175). Nädelchen (aus heißem verdünntem Alkohol). — $K_2C_9H_{12}O_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. KOH in Alkohol (D., v. PECH.). Kleine glänzende Schuppen. — $Cu(C_9H_{13}O_5)_2$. Grüne Krystalle. F: 142—143°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff (D., v. PECH.). — $AgC_9H_{13}O_5$. Blättchen (v. PECH., *B.* **24**, 4100).

Acetondicarbonsäure-diäthylester-imid, β-Imino-glutarsäure-diäthylester bezw. **β-Amino-glutaconsäure-diäthylester** $C_9H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Acetondicarbonsäurediäthylester mit dem doppelten Vol. bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks (EMERY, *B.* **23**, 3762). — Dickes Öl. Kp_{12-13}: 157—158°. D_4^{20}: 1,1117.

Acetondicarbonsäure-diäthylester-semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 94—95° (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **31**, 442).

Acetondicarbonsäurediisobutylester $C_{13}H_{22}O_5 = CO[CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von Acetondicarbonsäure und Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff (PETRENKO-KRITSCHENKO, ARZIBASCHEW, *B.* **29**, 2053). — Kp_{120}: 220°. — PCl_5 erzeugt β-Chlor-glutaconsäureester.

Acetondicarbonsäure-methylester-iminomethyläther $C_7H_{11}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. — Hydrochlorid $C_7H_{11}O_4N + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gut gekühlte Lösung von γ-Cyan-acetessigsäuremethylester in absolutem Methylalkohol (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] **23**, 166). Große Prismen. Schmilzt bei 144° unter Zersetzung. Gibt an $AgNO_3$ nur 1 Mol. HCl ab.

Acetondicarbonsäure-äthylester-iminomethyläther $C_8H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. — Hydrochlorid $C_8H_{13}O_4N + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gut gekühlte methylalkoholische Lösung von γ-Cyan-acetessigsäureäthylester (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] **23**, 169). Krystalle. Schmilzt bei 122° unter Zersetzung. — Gibt an kalte Kalilauge nur 1 Mol. HCl ab.

Acetondicarbonsäure-äthylester-iminoäthyläther $C_9H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_9H_{15}O_4N + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gekühlte absolut-alkoholische Lösung von γ-Cyan-acetessigester (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] **23**, 161). Feine Nadeln.

β-Oxy-β-amino-glutarsäure-äthylester-amid $C_7H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* und *Darst.* Man vermischt allmählich in einer weithalsigen Stöpselflasche im Kältegemisch befindlichen Acetondicarbonsäurediäthylester mit dem gleichen Volumen wäßr. im Kältegemisch gesättigten Ammoniaks, schüttelt um und leitet noch NH_3 ein, falls sich zwei Schichten bilden; nach 2 Tagen werden die gebildeten Krystalle abfiltriert, auf Ton getrocknet, mit Äther gewaschen und rasch aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das ammoniakalische Filtrat liefert beim Verdunsten an der Luft noch mehr Krystalle (v. PECHMANN, STOKES, *B.* **18**, 2291; **19**, 2694). — Lange flache Nadeln. F: 86°. Verliert bei höherer Temperatur NH_3 und H_2O. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, mäßig in heißem Chloroform, leicht in Alkohol und in heißem Wasser. — Unlöslich in kalten Alkalien und Soda, leicht in kalter verdünnter Salzsäure. — Die wäßr. Lösung verliert langsam NH_3. Zerfällt beim Kochen mit Soda in Glutazin $C_5H_6O_2N_2$ (Syst. No. 3426) und Alkohol. Wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt.

Tetrachloracetondicarbonsäurediäthylester $C_9H_{10}O_5Cl_4 = CO(CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlor in Acetondicarbonsäurediäthylester unter Erwärmen auf dem Wasserbade gegen Ende der Reaktion (DOOTSON, *Soc.* **75**, 169). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 30—30,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wäßr. Kalilauge wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme unter Bildung von Alkohol und Oxalsäure ein. Alkoholische Kalilauge spaltet in Dichlormalonsäure und Dichloressigsäure. Wäßr. Ammoniak wirkt ganz analog unter Bildung der entsprechenden Amide.

β.β-Bis-äthylthio-glutarsäure, β.β-Bis-äthylmercapto-glutarsäure, Acetondicarbonsäure-diäthylmercaptol $C_9H_{16}O_4S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von HCl auf ein stark gekühltes Gemisch von Acetondicarbonsäure und Äthylmercaptan (POSNER, *B.* **32**, 2812). — Durchsichtige monokline (DEECKE, *B.* **32**, 2812) Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 140—141°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser.

β.β-Bis-äthylthio-glutarsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und Äthylmercaptan mittels Chlorwasserstoffs (POSNER, *B.* **32**, 2812). — Öl von durchdringendem Geruch. Kp_{30}: 192°. D_{15}^{15}: 1,1012. n_D^{15}: 1,5051. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge β-Äthylthio-glutaconsäure.

β.β-Bis-äthylsulfon-glutarsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_8S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des β.β-Bis-äthylthio-glutarsäurediäthylesters mit $KMnO_4$ und verdünnter Schwefelsäure (POSNER, *B.* **32**, 2813). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 104°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Geht beim Kochen mit Natronlauge in β-Äthylsulfon-glutaconsäure über.

3. ***Methylbutanondisäure, α-Oxo-propan-α.β-dicarbonsäure, α'-Oxo-α-methyl-bernsteinsäure, Methyloxalessigsäure, α-Oxal-propionsäure*** $C_5H_6O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3):C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man übergießt 1 Mol.-Gew. alkoholfreies Natriumäthylat (oder Natrium) mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester in dem 4-fachen Gewicht absoluten Äthers, schüttelt, bis Lösung erfolgt, und fügt dann etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Propionsäureäthylester hinzu; die ausgeschiedene Natriumverbindung wird durch verdünnte Säuren zerlegt (W. WISLICENUS, ARNOLD, *A.* **246**, 329). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Natrium-Oxalessigsäurediäthylester mit CH_3I auf 100° (W., A.). — Flüssig. Kp_{23}: 137—138° (W., A.); Kp_{10}: 114—116° (MEBUS, *M.* **26**, 485). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther (W., A.). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Absorbiert sehr stark elektrische Schwingungen (D., *B.* **30**, 952; *Ph. Ch.* **23**, 310). — Zersetzt sich bei längerem Stehen (M.). Zerfällt bei der Destillation in CO und Methylmalonsäurediäthylester (W., KIESEWETTER, *B.* **27**, 796). Geht bei der Einw. von Ammoniak in die Verbindung

$$\begin{matrix} HN:C-CO \\ CH_3\cdot CH\cdot CO \end{matrix} > NH$$

(Syst. No. 3237) über (W., K., *B.* **31**, 194). Alkoholische Kalilauge bewirkt bei Siedehitze Spaltung in Propionsäure, Oxalsäure und Alkohol (W., A.). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen CO_2, Alkohol und Propionylameisensäure (W., A.); beim Kochen mit 70—80%iger Schwefelsäure entsteht α-Keto-β-methyl-γ-caprolacton-γ-carbonsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot O$ (FICHTER, PREISWERK, *B.* **35**, 1630). Beim Erhitzen mit C_2H_5I und $NaO\cdot C_2H_5$ entsteht Methyläthyloxalessigester (M.). — Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt (W., A.).

α'-Imino-α-methyl-bernsteinsäure-äthylester-nitril (?) $C_7H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CN$ (?). *B.* Entsteht neben α-Cyan-propionsäure-äthylester und α.α'-Dimethyl-α-cyan-bernsteinsäurediäthylester bei längerem Kochen von α-Brom-propionsäure-äthyl-ester mit überschüssigem Kaliumcyanid und Alkohol (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, Ж. **21**, 163). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°. Siedet nicht unzersetzt bei 240° (unkorr.). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen in sauerstofffreier Atmosphäre. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4. ***Methylalbutandisäure, γ-Oxo-propan-α.β-dicarbonsäure, Formylbernsteinsäure*** $C_5H_6O_5 = OHC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ***bezw. 2-Methylsäure-buten-(1)-ol-(1)-säure-(4), Oxymethylen-bernsteinsäure, Oxyitaconsäure*** $C_5H_6O_5 =$

$HO\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben CO_2, Ameisensäure und Bernsteinsäure beim Kochen von Aconsäure (Syst. No. 2619) mit überschüssigem Baryt; man filtriert den unlöslichen Niederschlag ab, kocht ihn einige Male mit Wasser aus, zerlegt dann mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisiert die Lösung genau mit Baryt und schüttelt mit Äther aus; man reinigt die Säure durch Lösen in viel Wasser und Fällen mit Barytwasser (MEILLY, *A.* **171**, 166). β-Chloritamalsäure (S. **447**) zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in $BaCl_2$ und formylbernsteinsaures Barium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] **11**, 460). — Ölig. — Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Baryt in Ameisensäure und Bernsteinsäure (ME.). — $Ag_2C_5H_4O_5$. Flockiger Niederschlag (ME.). — $BaC_5H_4O_5$ (bei 160°). Flockiger Niederschlag (ME.).

Dimethylester $C_7H_{10}O_5 = OHC\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Ameisensäuremethylester und Bernsteinsäure-dimethylester (ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 144). — *Darst.* Aus 20 g Bernsteinsäuredimethylester in der 4-fachen Menge absolutem Äther mittels der etwa $1^1/_2$ Mol. entsprechenden Menge Ameisensäuremethylester und 3,1 g Natrium (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 365). — Kp_{24}: 126° (Ro.); Kp_{12}: 112—115° (W., B., REU.). — $Cu(C_7H_9O_5)_2 + H_2O$. Grüne Nadeln (aus Methylalkohol), F: 133—135°; grüne Blättchen (aus Benzol), schmilzt etwa 2° höher als das aus Methylalkohol umkrystallisierte Präparat. Verliert über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator das Krystallwasser, wird dabei grüngelb und schmilzt dann bei 144—145° (W., B., REU.). — $CH_3\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der normalen Kupferverbindung (s. o.) mit Methylalkohol (W., B., REU.). Blaue Prismen (aus Methylalkohol). F: 193—194°. Gibt beim Erwärmen mit Formylbernsteinsäuredimethylester oder mit Benzol das grüne normale Salz.

Diäthylester $C_9H_{14}O_5 = OHC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ameisensäureäthylester und Bernsteinsäurediäthylester mit Natriumäthylat oder Kaliumäthylat (bei 200° getrocknet) (ANDERLINI, BORISI, *G.* **22** II, 440; W. WISLICENUS, *B.* **27**, 3186) oder mit Natrium (ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 144; JOHNSON, SPEH, *Am.* **38**, 607; WI., BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 347) in absolutem Äther. Aus Aconsäure mittels Alkohols und Chlorwasserstoffs (WI., BÖ., REU., *A.* **363**, 365). — Dickes gelbes Öl von charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch (WI., BÖ., REU.). Kp_{24}: 137° (Ro.); Kp_{20}: 158—160° (J., S.); Kp_{16}: 125—126°; Kp_{10}: 115—116° (A., Bo.); Kp_{15}: 137° (WI., BÖ., REU.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (A., Bo.). — Liefert bei der Reduktion Itamalsäureäthylester (WI.; WI., BÖ., REU.). Gibt mit Phosphorpentachlorid in Benzol den Chloritaconsäurediäthylester von Kp_{20}: 125° (Bd. II, S. 763) (WI., BÖ., REU.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° im geschlossenen Rohr entsteht γ-Oxo-buttersäure (WI., BÖ., REU.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure (WI.). Liefert mit Hydrazinhydrat die Verbindung $\begin{matrix} N{=}CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ NH\cdot CO\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3696) (Ro.). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 100° und dann auf 150° entsteht die Verbindung $\begin{matrix} N:CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot CO\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3696), mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 150° die Verbindung $\begin{matrix} N:CH\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot CO\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3696) (WI., BÖ., REU.). Gibt mit Phenylisocyanat die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (WI., BÖ., REU.). Liefert mit Benzoylchlorid und Pyridin die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, die auch aus der Natriumverbindung des Esters in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid entsteht (WI., BÖ., REU.). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefkirschrot gefärbt (WI., BÖ., REU.); Einfluß der Lösungsmittel auf diese Reaktion: WI., *B.* **32**, 2839. — $Cu(C_9H_{13}O_5)_2$. Krystallisiert aus Alkohol mit 2 Mol. Alkohol in grünen Nadeln; wird im Vakuumexsiccator alkoholfrei und schmilzt dann bei 132—133°. Löslich in Benzol, Äther, Alkohol; unlöslich in Wasser und Ligroin (WI., BÖ., REU.). — $Ni(C_9H_{13}O_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin, Wasser (WI., BÖ., REU.).

5. ***2-Methylsäure-butanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-propan-α.α-dicarbonsäure, Aceton-α.α-dicarbonsäure, α-Carboxy-acetessigsäure, Acetylmalonsäure*** $C_5H_6O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Acetylmalonsäuredimethylester $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Molekulare Verbrennungswärme: 753,2 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029).

Acetylmalonsäure-äthylester-oxim $C_7H_{11}O_5N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 148° (HANTZSCH, MIOLATI, *B.* **26**, 1691).

Acetylmalonsäurediäthylester $C_9H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben viel O-Carbäthoxy-β-oxy-crotonsäure-äthylester $CH_3 \cdot C(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Natracetessigester (NEF, *A.* **266**, 105; vgl. CLAISEN, *B.* **25**, 1762, 1768; MICHAEL, *J. pr.* [2] **45**, 583; *Am.* **14**, 488). Läßt sich leichter darstellen durch 2-stündiges Kochen von Kupfer-Acetessigester mit Chlorameisensäureester in Benzol (NEF, *A.* **266**, 110). Aus Natriummalonester und Acetylchlorid in Äther (LANG, *B.* **20**, 1326; MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 475; *Am.* **14**, 495; NEF). — Flüssig. Kp_{17}: 120° (M., *J. pr.* [2] **37**, 475). Löslich in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten (M., *J. pr.* [2] **37**, 475). D_4^{26}: 1,0834 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 143). n_α^{26}: 1,43447; n_D^{26}: 1,43738; n_γ^{26}: 1,45077 (BRÜHL). — Reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung von 3-Methyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C{=\!=}N \\ \quad | \qquad\quad >O \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH - CO \end{array}$$

(PALAZZO, SALVO, *R. A. L.* [5] **14 II**, 253; *G.* **36 I**, 612). Wird 1 Mol.-Gew. Acetylmalonsäureester in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit versetzt und angesäuert, so entsteht Isonitrosoacetessigester (S. 744) (LANG, *B.* **20**, 1327). Liefert in essigsaurer Lösung mit diazotierter Anthranilsäure unter Eiskühlung Mesoxalsäureester-[o-carboxy-phenylhydrazon] (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 922) — Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt (N.). — $NaC_9H_{13}O_5$. Blätter. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (M., *J. pr.* [2] **37**, 475).

Acetylmalonsäure-äthylester-amid $C_7H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen 50 g konz. Schwefelsäure in ein Gemisch aus 15,5 g α-Cyan-acetessigester (s. u.) und 9,4 g Phenol und fällt nach 24 Stunden durch Eis (HELD, *C. r.* **116**, 721; *B.* **26** Ref., 314). — Prismen (aus Eisessig). F: 110°.

Acetylmalonsäure-methylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-methylester $C_6H_7O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 22 g Natrium und 116 g Acetessigsäuremethylester in ca. 250 g absolutem Methylalkohol bis zur neutralen Reaktion; man löst in Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] **17**, 222). Aus der Natriumverbindung des Cyanessigsäuremethylesters in Methylalkohol und Acetylchlorid in absolutem Äther bei 40—50°; man zersetzt durch verdünnte Säure, trennt die Ätherschicht und destilliert erst bei gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum (H., H.). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 46,5° und wird bei 43° wieder fest (H., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (H., H.). Refraktion und Dispersion in Toluol: HALLER, MULLER, *C. r.* **138**, 444; *A. ch.* [8] **14**, 132. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 685,5 Cal., bei konstantem Druck: 685,3 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,5 \times 10^{-4}$ (G., *C. r.* **120**, 1222). — Die Silberverbindung liefert mit Benzoylchlorid β-Benzoyloxy-α-cyan-crotonsäure-methylester (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 334). — $NaC_6H_6O_3N$. Krystallbüschel (aus Alkohol) (H., H.). — $Ca(C_6H_6O_3N)_2 + 6H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Verwittert rasch an der Luft (H., H.). — $Ba(C_6H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Prismen (H., H.).

β-Imino-α-cyan-buttersäure-methylester bezw. **β-Amino-α-cyan-crotonsäure-methylester** $C_6H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf β-Benzoyloxy-α-cyan-crotonsäure-methylester, neben dem Ammoniumsalz des α-Cyan-acetessigsäuremethylesters (SCHMITT, *C. r.* **136**, 691; *Bl.* [3] **31**, 334). Bei der Einw. von NH_3 auf β-Methoxy-α-cyan-crotonsäuremethylester (SCH., *Bl.* [3] **31**, 341). — F: 181,5°.

Acetylmalonsäure-äthylester-nitril, α-Cyan-acetessigester $C_7H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 65 g Acetessigester und 10 g Natrium in 65 g absolutem Alkohol, bis die Lösung neutral reagiert; man löst das Produkt in Wasser, verjagt das freie Chlorcyan durch Einleiten von Luft, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus; der in den Äther übergegangene Ester wird im Vakuum destilliert (HALLER, HELD, *C. r.* **95**, 235; *A. ch.* [6] **17**, 204). Die Kaliumverbindung entsteht aus α-Chlor-acetessigester, Kaliumcyanid und Alkohol (JAMES, *A.* **240**, 61; HA., HE.). Entsteht als Kupferverbindung neben Cupromercaptid, Diäthyldisulfid und Acetessigester bei der Reaktion von Kupfer-Acetessigester mit Äthylrhodanid, als Natriumverbindung bei der Reaktion zwischen Natrium-Acetessigester und Äthylrhodanid (KOHLER, *Am.* **22**, 70, 77). — Aus Cyanessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Acetylchlorid (HA., HE.). Beim Erhitzen von Cyanessigsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat, Pyridin oder Tripropylamin (DIECKMANN, BREEST, *B.* **37**, 3384). Aus Cyanessigsäureäthylester, Acetylchlorid und Pyridin in der Kälte (D., B.;

MICHAEL, ECKSTEIN, *B.* **38**, 51). — Aus β-Imino-α-cyan-buttersäure-äthylester durch verdünnte Schwefelsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1740). — Durch Einw. von Alkali auf β-Imino-α-acetyl-β-cyan-propionsäure-äthylester (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2942). Durch Einw. einer Lösung von Acetylchlorid in Benzol auf eine Suspension des magnesiumhaltigen Additionsproduktes aus Phenylmagnesiumbromid und α-Cyan-zimtsäureäthylester in siedendem Benzol (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 337, 344).

Farblose Nadeln von brennendem Geschmack. Schmilzt und erstarrt bei 23° (M., E.). Kp: 195—197°; Kp_{15-20}: 119° (HA., HE.); Kp_{18}: 112—114° (D., B.); Kp_{10}: 104° (M., E.). Spez. Gew. im unterkühlten Zustande D^{19}: 1,102 (HA., HE.); D_4^{20}: 1,1107 (HALLER, MULLER, *C. r.* **138**, 444; *A. ch.* [8] **14**, 132). — Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform (HA., HE.). — n_α^{20}: 1,4669; n_D^{20}: 1,4710; n_γ^{20}: 1,4905 (HA., M.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 836,8 Cal., bei konstantem Druck: 837,0 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,5 \times 10^{-4}$ (G., *C. r.* **120**, 1222). Die wäßr. Lösung färbt Lackmus rot und gibt mit Ferrichlorid eine lebhafte Rotfärbung (HA., HE.).

α-Cyan-acetessigester zersetzt sich bei längerem Stehen am Licht (M., E.). Chlor und Brom wirken substituierend ein (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 470). Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht 3-Cyan-pseudolutidostyril (Syst. No. 3333) (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 517). Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 115—120° entstehen CO_2, NH_4Cl, Essigsäure und Äthylchlorid (HA., HE.). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge treten auf CO_2, NH_3, Essigsäure und Alkohol (HA., HE.). Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen β-Imino-α-cyan-buttersäure-äthylester (S. 798) und die Verbindung $C_7H_6O_2N_2$ (s. u.) (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 484); analog erzeugt Äthylamin β-Äthylimino-α-cyan-buttersäure-äthylester (Syst. No. 336) und die Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$ (s. bei Äthylamin, unter seinen Umwandlungsprodukten, Syst. No. 336) (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 513). — Die Silberverbindung des α-Cyanacetessigesters liefert mit Alkyljodiden Alkoxycyancrotonsäureester $CH_3 \cdot C(OR):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (HALLER, *C. r.* **130**, 1221). α-Cyan-acetessigester vereinigt sich nicht mit Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak zu einer Pyridinverbindung, liefert vielmehr nur die Ammoniumverbindung $NH_4C_7H_8O_3N$ (s. u.) (SABBATANI, *C.* **1899** I, 185). Gibt mit Diazobenzol die beiden stereoisomeren Phenylhydrazone des Mesoxalsäure-äthylester-nitrils (Syst. No. 2050) (FAVREL, *C. r.* **131**, 190).

$NH_4C_7H_8O_3N$. F: 156—158° (SA.). — $NaC_7H_8O_3N$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (HA., HE.). Refraktion und Dispersion in wäßr. Lösung: HA., MULLER, *C. r.* **139**, 1181; *A. ch.* [8] **15**, 290). — $KC_7H_8O_3N$. Bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Benzol (JAMES). — $Cu(C_7H_8O_3N)_2$. Dunkelgrüne Tafeln (aus absolutem Alkohol). F: ca. 250° (KOHLER), 235° (DIECKMANN, BREEST). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff (K.), leichter in Chloroform (D., B.). — $AgC_7H_8O_3N$. Nadeln (aus siedendem Wasser) (HA., HE.). — $Mg(C_7H_8O_3N)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Behält das Krystallwasser bis 140°, beginnt dann sich zu zersetzen. Wird beim Kochen mit verdünntem Alkohol langsam zersetzt (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 345). — $Ca(C_7H_8O_3N)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 1 Mol. Wasser, den Rest bei 140°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (HA., HE.). — $Ba(C_7H_8O_3N)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Löslich in Wasser und Alkohol (HA., HE.). — $Pb(C_7H_8O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser oder Alkohol). Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O. Schwer löslich in Wasser (HA., HE.).

Verbindung $C_7H_6O_2N_2$. *B.* Neben β-Imino-α-cyan-buttersäure-äthylester (S. 798) beim Erhitzen von α-Cyan-acetessigester mit Ammoniak auf 100° (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 493). — Warzen oder käsige Masse. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser; diese Lösung reagiert sauer. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° im geschlossenen Rohr in CO_2, NH_4Cl und eine Säure $C_6H_7O_2N$ (farblose Krystalle aus siedendem Wasser; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in Alkohol). Wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. — $NH_4C_7H_5O_2N_2$. Nadeln. — $NaC_7H_5O_2N_2 + 4H_2O$. Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in starkem Alkohol. — $Cu(C_7H_5O_2N_2)_2 + 7H_2O$. Bronzefarbene Nadeln (aus viel siedendem Wasser). — $AgC_7H_5O_2N_2$. Amorpher Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_7H_5O_2N_2)_2$. Nadeln.

Äthylester (der Verbindung $C_7H_6O_2N_2$) $C_9H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Verbindung $C_7H_6O_2N_2$ und Äthyljodid (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 508).

Verbindung $C_{10}H_{17}O_3N_3S$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem S-Äthyl-isothioharnstoff (S. 193) und α-Cyan-acetessigsäureäthylester in alkalischer Lösung (WHEELER, *Am.* **38**, 366). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 159° unter Aufbrausen.

β-Imino-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. **β-Amino-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_7H_6O_2N_2$ (S. 797) bei 3-stündigem Erhitzen von 50 g α-Cyan-acetessigester mit 50 g konz. wäßr. Ammoniak und 100 g Wasser auf 100°; beim Erkalten krystallisiert der Ester $C_7H_{10}O_2N_2$ aus; aus dem Filtrate davon fällt man die Verb. $C_7H_6O_2N_2$ durch verdünnte Schwefelsäure (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 486). Bei Einw. von NH_3 auf β-Äthoxy-α-cyan-crotonsäureester (HALLER, *C. r.* **130**, 1224). Durch Destillation des Ammoniumsalzes des β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylesters unter vermindertem Druck (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1739). Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-äthylester-amid beim Kochen mit Sodalösung, neben der Verbindung $HN:C<\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CO\\CH(CN)\cdot CO\end{smallmatrix}>NH$ (B., R., TH., *Soc.* **85**, 1745). — Prismen (aus Alkohol). F: 188° (HELD); 181° (B., R., TH.). Kp_{30}: 210° (B., R., TH.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, in kaltem Wasser und in Alkalien (HE.). — Wird von 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali in NH_3 und α-Cyan-acetessigester zerlegt (HE.). Kochen mit Natronlauge gibt Malonsäure und Essigsäure (B., R., TH.). Wird durch verdünnte Schwefelsäure zu Cyanacetessigester hydrolysiert (B., R., TH.).

Semicarbazon des α-Cyan-acetessigsäureäthylesters $C_8H_{12}O_3N_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 190° (MICHAEL, ECKSTEIN, *B.* **38**, 51).

Acetylmalonsäure-propylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-propylester $C_8H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle. F: 35—36°; Kp_{25}: 133° (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1034). Refraktion und Dispersion in Toluol: HALLER, MULLER, *C. r.* **138**, **444**; *A. ch.* [8] 14, 132. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,0\times10^{-4}$ (G., *C. r.* **121**, 73; vgl. LANDOLT, BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1138).

Acetylmalonsäure-isobutylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-isobutylester $C_9H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Bleibt bei —15° flüssig; Kp_{22}: 143° (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1034). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,0\times10^{-4}$ (G., *C. r.* **121**, 73; vgl. LANDOLT, BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1138).

Acetylmalonsäure-isoamylester-nitril, α-Cyan-acetessigsäure-isoamylester $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Bleibt bei —15° flüssig; Kp_{46}: 168° (GUINCHANT, *Bl.* [3] 13, 1034). D_4^{20}: 1,0328 (HALLER, MULLER, *C. r.* **138**, 444; *A. ch.* [8] **14**, 132). n_α^{20}: 1,4639; n_D^{20}: 1,4676; n_γ^{20}: 1,4857 (H., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,8\times10^{-4}$ (G., *C. r.* **121**, 73; vgl. LANDOLT, BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1138).

Chloracetyl-malonsäure-methylester-nitril, γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-methylester $C_6H_6O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyanessigsäuremethylester, Natrium und Chloracetylchlorid in Äther (BENARY, *B.* **41**, 2402). — Körnchen (aus Petroläther). F: 72—73°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Petroläther; leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Kupferverbindung. Grüne Nädelchen (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 188—189°.

Chloracetyl-malonsäure-äthylester-nitril, γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_7H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigester und Chloracetylchlorid in ätherischer Lösung unter Eiskühlung; zur Reinigung stellt man die Kupferverbindung dar (BENARY, *B.* **41**, 2401). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42—43°. Leicht löslich in den organischen Solvenzien, nur mäßig in Petroläther, sehr wenig in Wasser. Leicht löslich in Soda. Reagiert auf Lackmus stark sauer. Färbt Eisenchlorid stark rot. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Kalte Natronlauge greift nicht an. Mit wäßr. Ammoniak unter Zusatz von Natronlauge wird 2.4-Dioxo-3-cyan-pyrrol-tetrahydrid gebildet. Mit wäßr. 33%iger Äthylaminlösung und Natronlauge entstehen γ-Äthylamino-α-cyan-acetessigester und 1-Äthyl-2.4-dioxo-3-cyan-pyrrol-tetrahydrid. Gibt mit Anilin in Gegenwart von Natronlauge γ-Anilino-α-cyan-acetessigester, analog mit o-Anisidin γ-o-Anisidino-α-cyan-acetessigester, mit Dimethylamin γ-Dimethylamino-α-cyan-acetessigester; mit Piperidin γ-Piperidino-α-cyan-acetessigester. Mit Trimethylamin entsteht das Betain
$(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (N und C durch O verbrückt: └—O—┘), mit Pyridin und Wasser eine analoge Verbindung. Mit Phenylhydrazin in wäßr. Lösung entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2066). Bei der Einw. von C_2H_5I auf die Silberverbindung in absolutem Äther entsteht γ-Chlor-β-äthoxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester. Kaliumcyanid liefert in Wasser bei 50—60° α.γ-Dicyan-acetessigester. — $Cu(C_7H_7O_3NCl)_2$. Grüne Kryställchen (aus absolutem Alkohol). F: 171—172° (Zers.). — Silberverbindung. Weißes Pulver.

γ-Chlor-β-imino-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. **γ-Chlor-β-amino-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_7H_9O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_2Cl\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoholischem Ammoniak auf γ-Chlor-β-äthoxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester in Alkohol (BENARY, *B.* **41**, 2403). — Krystallpulver (aus Alkohol + Wasser). F: 128—129°. Löslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in Petroläther und Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalien.

Chloracetyl-chlormalonsäure-äthylester-nitril, **α.γ-Dichlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_7O_3NCl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot CCl(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von Cyanacetessigester in Chloroform (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 473). — Stechend riechendes Öl. Siedet unter 20—25 mm Druck bei 90—105°. Unlöslich in Alkalien. — Zersetzt sich leicht unter Bildung von Chlorcyan.

Bromacetyl-malonsäure-äthylester-nitril, γ-Brom-α-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_7H_8O_3NBr = CH_2Br\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigester und Bromacetylbromid in Äther (BENARY, *B.* **41**, 2402). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59—61°. Schwer löslich in Wasser, leicht in allen übrigen Solvenzien. Reagiert stark sauer. Färbt sich mit Eisenchlorid rot. — Kupferverbindung. Grüne prismatische Körnchen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 163—164° unter lebhafter Zersetzung.

Bromacetyl-brommalonsäure-äthylester-nitril, **α.γ-Dibrom-α-cyan-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_7O_3NBr_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CBr(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cyanacetessigester in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 470). — Zähes Öl. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

6. ***2-Methylsäure-butanal-(4)-säure-(1), γ-Oxo-propan-α.α-dicarbonsäure*** $C_5H_6O_5 = OHC\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylacetal, Acetalylmalonsäure $C_9H_{16}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Einw. von Bromacetal auf Natrium-Malonsäureester in Alkohol bei 130—140°; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* **75**, 13, 15). — Dickflüssiges Öl. Sehr leicht löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung unter Entweichen von CO_2 und Bildung von Essigsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° entstehen CO_2 und Butanalsäure. Zu den gleichen Produkten führt das Erhitzen der Acetalylmalonsäure für sich. — $Ag_2C_9H_{14}O_6$. Weißer Niederschlag.

Acetalylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Farbloses Öl. Kp_{15}: 151—154°; Kp_{25}: 166—168° (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* **75**, 13).

4. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_5$.

1. ***Hexanon-(2)-disäure, α-Oxo-butan-α.δ-dicarbonsäure, α-Oxo-adipinsäure, α-Keto-adipinsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von α-Oxal-glutarsäure-triäthylester mit Salzsäure (GAULT, *C. r.* **148**, 1114). — Krystalle (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 124°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

Hexanoxim-(2)-disäure, α-Oximino-adipinsäure $C_6H_9O_5N = HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxo-adipinsäure und salzsaurem Hydroxylamin (GAULT, *C. r.* **148**, 1115). Durch Verseifen des zugehörigen Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (DIECKMANN, *B.* **33**, 586). — Kryställchen. Schmilzt bei 151—152° unter Gasentwicklung (D.). Schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Wasser, leicht in Alkohol (D.). Läßt sich aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Zusatz von Eis unverändert wieder abscheiden (D.). — Geht beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid, oder beim Kochen mit Wasser in γ-Cyan-buttersäure über. Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung (D.). — $AgC_6H_8O_5N$ (bei 120°). Krystalle (aus Wasser) (D.).

Hexanoxim-(2)-disäure-diäthylester, α-Oximino-adipinsäure-diäthylester $C_{10}H_{17}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CO\text{———}CH_2 \end{matrix}$, Äthylnitrit und Natriumäthylat (DIECKMANN, *B.* **33**, 586). Aus Bis-[nitroso-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester] (s. bei Cyclopentanoncarbonsäureester, Syst. No. 1284) durch Natriumalkoholat (D.). — Nadeln. F: 52—53°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. Unlöslich in Sodalösung, löslich in verdünnten Ätzalkalien.

Hexanoxim-(2)-nitril-(6)-säure-(1)-äthylester, α-Oximino-adipinsäure-äthylester-nitril, α-Oximino-δ-cyan-n-valeriansäure-äthylester $C_8H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot$

$C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Äthylnitrit auf [γ-Cyan-propyl]-malonsäure-diäthylester (Bd II, S 819) (E. FISCHER, WEIGERT, *C.* 1902 I, 985). — Platten (aus Ligroin). F: 74°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich — Beim Kochen mit Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht α.ε-Diamino-capronsäure.

2. ***Hexanon-(3)-disäure, β-Oxo-butan-α.δ-dicarbonsäure, β-Oxo-adipinsäure, β-Keto-adipinsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Über eine Säure, der möglicherweise die Konstitution $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ zukommt, vgl. bei Bromdihydromuconsäure, Bd. II, S. 774.

Hexanon-(3)-nitril-(1)-säure-(6), β-Oxo-adipinsäure-mononitril, δ-Cyan-lävulinsäure $C_6H_7O_3N = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bromisoxazolpropionsäure $N:CBr\cdot CH:C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (N und C verbunden durch —O—) durch Reduktion mit Natriumamalgam (THIELE, LANDERS, *A.* 369, 309). Aus Isoxazolpropionsäure durch Lösen in 30%iger methylalkoholischer Kalilauge (TH., L.). — Farblose Kryställchen (aus Chloroform). F: 86—88°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert mit Kalilauge auf dem Wasserbade Bernsteinsäure und Essigsäure, mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade Lävulinsäure.

3. ***2-Methyl-pentanon-(3)-disäure, β-Oxo-butan-α.γ-dicarbonsäure, β-Oxo-α-methyl-glutarsäure, β-Keto-α-methyl-glutarsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kalium- oder Silber-Acetondicarbonsäurediäthylester und Methyljodid (v. PECHMANN, *B.* 24, 4101; vgl. DÜNSCHMANN, v. P., *A.* 261, 182). — Flüssig. Kp: 255° (D., v. P.); Kp_{120}: 193—195°; D^{18}: 1,0875 (v. P.). — Wird von PCl_5 leicht angegriffen (PETRENKO-KRITSCHENKO, PISSARSHEWSKI, HERSCHKOWITSCH, *A.* 289, 55; Ж. 27, 330). Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht der Ester $\begin{matrix} OC\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\text{———}N \end{matrix}$ (Syst. No. 3696) (PE.-KRI., EPHRUSSI, *A.* 289, 59; Ж. 27, 333).

Säure $C_{11}H_{14}O_6$. *B.* Man reduziert β-Oxo-α-methyl-glutarsäure-diäthylester in verdünntem Alkohol mit Natriumamalgam, kocht das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid und verseift dann mit 20%iger Natronlauge (FEIST, POMME, *A.* 370, 61). — Krystalle (aus Chloroform). F: 141°. Leicht löslich in Chloroform. — Reduziert sodaalkalische Permanganatlösung sofort.

4. ***2-Methylsäure-pentanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-butan-α.α-dicarbonsäure, Propionylmalonsäure*** $C_6H_8O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Propionylmalonsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und Propionylchlorid (LANG, *B.* 20, 1326). — Flüssig. Kp: 239—242° (L.). — $NaC_{10}H_{15}O_5$. Krystallinisch (MICHAEL, *Am.* 14, 513).

Propionylmalonsäure-methylester-nitril, Propionylcyanessigsäure-methylester $C_7H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäuremethylester und Propionylchlorid (GUINCHANT, *C. r.* 121, 71). — Krystalle. F: 39—40°; Kp_{43}: 130° (G.). Refraktion und Dispersion in Toluol: HALLER, MULLER, *C. r.* 138, 444; *A. ch.* [8] 14, 132. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,5\times 10^{-4}$ (G.; vgl. LANDOLT, BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1138).

Propionylmalonsäure-äthylester-nitril, Propionylcyanessigsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester, Natriumäthylat und Propionylchlorid in Äther (HALLER, *C. r.* 106, 1084). Aus β-Imino-α-cyan-valeriansäure-äthylester (s. u.) durch Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1748). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp: 220—225° (B., R., TH.); Kp_{50}: 155—165° (H.). D_4^{20}: 1,0762; n_α^{20}: 1,4567; n_D^{20}: 1,4603; n_γ^{20}: 1,4780 (HALLER, MULLER, *C. r.* 138, 444; *A. ch.* [8] 14, 132). Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung: H., M., *C. r.* 139, 1182; *A. ch.* [8] 14, 140. Refraktion und Dispersion des Natriumsalzes in wäßr. und in absolut-alkoholischer Lösung: H., M., *C. r.* 139, 1181, 1183; *A. ch.* [8] 15, 290, 291). — Ergibt beim Kochen mit Natronlauge Malonsäure und Propionsäure (B., R., TH.). — $Ca(C_8H_{10}O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

β-Imino-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-methyl-α′-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Sodalösung neben β-Imino-α-methyl-α′-cyan-glutarsäure-monoäthylester $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1747) Durch Destillation des NH_4-Salzes des β-Imino-α-methyl-α′-cyan-glutarsäure-monoäthylesters im Vakuum (B.,

R., Th.). — Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 121°. — Wird durch verdünnte Schwefelsäure hydrolysiert zu Propionylcyanessigsäureäthylester.

5. ***2-Methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-butan-α.α-dicarbonsäure, Acetonylmalonsäure*** $C_6H_8O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus Bromallylmalonester $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° oder beim Erwärmen mit einer konz. Lösung von Pottasche (Perkin, Simonsen, *Soc.* 91, 821). Aus Propargylmalonsäure $CH\,C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ durch Einw. von Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) in der Kälte (P., S.). — Farblose Tafeln (aus Äther). F: 150° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und Lävulinsäure. — $Ag_2C_6H_6O_5$. Niederschlag.

Semicarbazon $C_7H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 170° (Zers.) (Perkin, Simonsen, *Soc.* 91, 826).

Acetonylmalonsäure-methylester-nitril, Acetonylcyanessigsäuremethylester $C_7H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man gießt ein Gemisch aus 19,8 g Cyanessigsäuremethylester und Natriummethylat (4,3 g Natrium, 100—120 g Methylalkohol) in 20 g Chloraceton und verdünnt mit 20 ccm Methylalkohol (Klobb, *A. ch.* [7] 10, 209). — Flüssig. Kp_{28}: 159—160°. D^{16}: 1,148.

Acetonylmalonsäure-äthylester-nitril, Acetonylcyanessigsäureäthylester $C_8H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureäthylester und Chloraceton (Klobb, *A. ch.* [7] 10, 205). — Flüssig. Kp_{24}: 161—171°. D^{16}: 1,10. — Liefert ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 144°.

6. ***2-Methylsäure-pentanal-(5)-säure-(1), δ-Oxo-butan-α.α-dicarbonsäure, ω-Oxo-propylmalonsäure*** $C_6H_8O_5 = OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylacetal des Diäthylesters, ω.ω-Diäthoxy-propylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{26}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit einer Lösung von Malonester und Natrium in absolutem Alkohol auf 130—140° unter Druck (Ellinger, *B.* 38, 2886). — Flüssig. Kp_{20}: 170°.

7. ***3-Methyl-pentanon-(2)-disäure, α-Oxo-β-methyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxo-β-methyl-glutarsäure, α-Keto-β-methyl-glutarsäure, β-Oxal-buttersäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Brom-3-methyl-pentanon-(2)-disäure, α-Brom-β-oxal-buttersäure $C_6H_7O_5Br = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der ihrer Enolform entsprechenden Lactonsäure (Syst. No. 2619) beim Versetzen von 3-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.2) mit Bromwasser in der Kälte (Feist, *B.* 26, 762). — Schmilzt bei 138—139° unter stürmischer Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

8. ***3-Methylsäure-pentanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-butan-α.β-dicarbonsäure, α'-Oxo-α-äthyl-bernsteinsäure, α-Oxal-buttersäure, Äthyloxalessigsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Diäthyloxalat und Äthylbutyrat bei Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat (Arnold, *A.* 246, 337). — Öl. Kp_{20}: 136—138° (A.). — Spaltet sich bei der Destillation in Äthylmalonsäurediäthylester und CO (Wislicenus, Kiesewetter, *B.* 31, 194). Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Butyrylameisensäure (?) (A.).

9. ***3-Methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-butan-α.β-dicarbonsäure, Acetylbernsteinsäure*** $C_6H_8O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester, Acetbernsteinsäureester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natracetessigester auf Chloressigsäureäthylester (Conrad, *A.* 188, 218; Rach, *A.* 234, 36; Fittig, Spenzer, *A.* 283, 67; Ruhemann, Hemmy, *Soc.* 71, 330) oder auf Bromessigsäureäthylester (Emery, *B.* 23, 3755 Anm.; Sprankling, *Soc.* 71, 1165; Fichter, Pfister, *B.* 37, 1997); als Nebenprodukt entsteht β-Acetyl-tricarballylsäuretriäthylester (Syst. No. 302) (E.; Bischoff, *B.* 29, 969).

Flüssig. Kp: 254—256° (Zers.) (C., *A.* 188, 219; vgl. Gottstein, *A.* 216, 35; Spr.); Kp_{330}: 239—240° (korr.) (Perkin, *Soc.* 45, 517); Kp_{50}: 180—183° (Fitt., Spe.); Kp_{14}: 140° bis 142° (Fich., Pf.); Kp_8: 133—134° (R., H.). $D_{17,5}^{17,5}$: 1,079 (C., *A.* 188, 220); D_{15}^{15}: 1,08809; D_{25}^{25}: 1,08049 (Pe.); D_{15}^{15}: 1,087 (R., H.). n_D^{15}: 1,438 (R., H.). Ultraviolette Absorption: Baly, Desch, *Soc.* 87, 779. Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* 45, 576. — Löst, mit Benzol verdünnt, 1 At.-Gew. Natrium auf (Miehle, *A.* 190, 322). Spaltet beim Erhitzen Alkohol ab unter Bildung des Esters $CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup O\text{———}CO\\ \diagdown C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (Sprankling, *Soc.* 71, 1166;

vgl. GOTTST.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung Methylparaconsäure $CH_3\cdot CH\langle{O\text{———}CO \atop CH(CO_2H)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2619) (FIT., SPE.). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung entsteht Methylparaconsäureester (FICH., PF.). Durch Behandlung von Acetbernsteinsäureester in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Brom bildet sich Monobromacetyl-bernsteinsäurediäthylester (R., H.; vgl. MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* **21**, 2605). Beim tropfenweisen Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in Acetbernsteinsäureester entsteht Dibromacetyl-bernsteinsäurediäthylester, der durch Erhitzen erst mit Bariumcarbonat und dann mit Barytwasser in Aconitsäure übergeht (CONRAD, *B.* **32**, 1007). Acetbernsteinsäureester zerfällt beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge in Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure; beim Kochen mit Barytwasser entstehen Lävulinsäure, Alkohol, CO_2, daneben wenig Essigsäure und Bernsteinsäure (C., *A.* **188**, 220). Acetbernsteinsäureester liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$) bei 0^0 den Nitrosobernsteinsäurediäthylester (Bd. II, S. 627) (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 498). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auf Acetbernsteinsäureester bei höchstens 20^0 werden 5-Methyl-isoxazoldicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 4327), Oximino-acetylbernsteinsäure-diäthylester, Oximinobernsteinsäure und α-Oximino-propionsäure-äthylester erhalten (SCHM., W., *B.* **42**, 1879). Acetbernsteinsäureester liefert nach 12-stündigem Stehen in wäßr. Alkali mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure β-Isonitroso-lävulinsäure (THAL, *B.* **25**, 1718). Verbindet sich mit Ammoniak in ätherischer (CONRAD, EPPSTEIN, *B.* **20**, 3058) oder absolut-alkoholischer (EMERY, *A.* **260**, 140; *Am.* **13**, 88) Lösung zu Acetylbernsteinsäure-diäthylester-imid $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s u.). Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf Acetbernsteinsäureester entsteht nach RUHEMANN, HEMMY (*Soc.* **71**, 330) die Verbindung ${CH_3\cdot C\text{===}C\cdot CO\cdot NH_2 \atop NH\cdot CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3366); GUARESCHI (*J.* **1897**, 1599; *C.* **1897 I**, 283) erhielt geringe Mengen einer Verbindung $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH\langle{CO\cdot NH \atop CH_2\cdot CO}$ (Syst. No. 3237). Durch 24-stündiges Einwirken von Acetbernsteinsäureester auf Methylamin in Alkohol und Destillation des Produktes entsteht das Lactam ${CH_3\cdot C\text{===}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop CH_3\cdot N\cdot CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3366); die gleiche Reaktion gelingt mit Äthylamin, Propylamin, Isobutylamin, Amylamin (EMERY, *A.* **260**, 146; *Am.* **13**, 92). Beim Kochen mit Anilin entsteht symm. Diphenylcarbamid (R., H.). Beim Erhitzen mit p-Phenetidin entstehen die Verbindungen $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1849) (ROSSI, *G.* **36 II**, 874). Hydrazin wirkt auf Acetbernsteinsäureester unter Bildung von 3-Methyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) ein (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 518). Phenylhydrazin reagiert unter Bildung des Acetbernsteinsäureester-phenylhydrazons, das bei 150^0 in 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) übergeht (KNORR, BLANK, *B.* **17**, 2052; *A.* **238**, 164; R., H.). Acetbernsteinsäureester liefert mit Natrium und Acetylchlorid in Äther asymm. Diacetyl-bernsteinsäurediäthylester (v. MEYER, FRIESSNER, *J. pr.* [2] **65**, 532). Die Natriumverbindung des Acetbernsteinsäureesters gibt mit Chloressigester den β-Acetyl-tricarballylsäureester $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (MIEHLE, *A.* **190**, 323). Durch Behandeln von Acetbernsteinsäureester mit Kaliumcyanid und Salzsäure und Verseifen des entstandenen Nitrils erhält man Valerolactondicarbonsäure ${HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \atop O\cdot CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2621) (RACH, *A.* **234**, 37). Bei der Reaktion des Acetbernsteinsäureesters mit Methylmagnesiumjodid erhält man geringe Mengen von Terebinsäureester (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **27**, 573; SIMONSEN, *Soc.* **91**, 186).

Die alkoholische Lösung von Acetbernsteinsäureester gibt mit Ferrichlorid eine starke rotviolette Färbung (CLAISEN, *A.* **277**, 173 Anm.; RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 330).

Acetylbernsteinsäure-diäthylester-imid bezw **[α-Amino-äthyliden]-bernsteinsäure-diäthylester** $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt Ammoniakgas in der Kälte auf Acetylbernsteinsäure-diäthylester in ätherischer Lösung (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 3058) oder in alkoholischer Lösung (EMERY, *A.* **260**, 140; *Am.* **13**, 88) einwirken. — Rhombisch bipyramidale (MILCH, *A.* **260**, 141; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 475) Krystalle (aus Alkohol). F: 62^0 (E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser (E.). — Zerfällt bei 150^0 in Alkohol und das Lactam ${CH_3\cdot C\text{===}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop NH\cdot CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3366) (E.).

Acetylderivat $C_{12}H_{19}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminoäthyliden-bernsteinsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid bei 155° (EM., *A.* **260**, 142). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{11}: 175—176°. D_4^{20}: 1,12873.

Bromacetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_5Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von Acetylbernsteinsäurediäthylester in Chloroform mit Brom (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 333; vgl. MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* **21**, 2605). — Öl. D_{15}^{15}: 1,3854 (R., H.). — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck Carbotetrinsäureäthylester $\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) (M., C.; R., H.).

α'-Nitroso-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_6N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und konz. Salpetersäure) in eisgekühlten α.α'-Diacetyl-bernsteinsäurediäthylester (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1900). — Blaugrünes, stechend riechendes, sehr flüchtiges Öl, nicht destillierbar. — Geht beim Stehen, besonders im Sonnenlicht, in den α'-Oximino-α-acetyl-bernsteinsäureester (S. 836) über. Wird beim Schütteln mit Wasser sofort entfärbt. Gibt mit Natriumdicarbonatlösung den 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 4327).

10. ***Dimethylbutanondisäure, α-Oxo-β-methyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α'-Oxo-α.α-dimethyl-bernsteinsäure, α'-Keto-α.α-dimethyl-bernsteinsäure, Dimethyloxalessigsäure, α-Oxal-isobuttersäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt zum rohen (aus Oxalester, trocknem Natriumäthylat und Propionsäureester in Äther erhaltenen) Methyloxalessigsäurediäthylester einen großen Überschuß von Methyljodid; Ausbeute gering (WISLICENUS, KIESEWETTER, *B.* **31**, 197). Man behandelt ein Gemisch von α-Brom-isobuttersäureester und Oxalester mit Magnesium in Äther (RASSOW, BAUER, *B.* **41**, 964; *J. pr.* [2] **80**, 95). — Gelbliches Öl; bei längerem Aufbewahren verblaßt die gelbe Farbe (R., B.). Hat scharfen, sehr anhaftenden Geruch. Kp_{11}: 115—120° (R., B.); Kp_{20-23}: 130—136° (W., K.); siedet auch unter 760 mm Druck, ohne CO abzuspalten, und zwar bei 225—230° (W., K.; R., B.). D^{15}: 1,05; n_D^{15}: 1,4313 (R., B.). — Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure anscheinend nur einen sauren Ester (R., B.). Beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge oder Kalilauge entstehen Oxalsäure und Isobuttersäure (W., K.; R., B.). Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Isobutyrylameisensäure (R., B.). Bei der Einw. von Ammoniak und von Anilin entstehen die Amide bezw. Anilide der Oxalsäure und der Isobuttersäure (W., K.).

Semicarbazon des Dimethyloxalessigsäure-diäthylesters $C_{11}H_{19}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Sechsseitige Blättchen (aus Petroläther). F: 95° (RASSOW, BAUER, *B.* **41**, 965; *J. pr.* (2) **80**, 100).

11. ***2-Methyl-2-methylsäure-butanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-butan-β.β-dicarbonsäure, Methylacetylmalonsäure*** $C_6H_8O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-Methylmalonsäureester und Acetylchlorid (MICHAEL, *Am.* **14**, 510). — Flüssig. Kp_{20}: 131—131,5° (korr.). Schwer löslich in Wasser. — Wird von Natriumäthylat in Äthylacetat und Methylmalonsäureester zerlegt. Freies Phenylhydrazin erzeugt sofort Acetylphenylhydrazin.

Äthylester-nitril, Methylacetylcyanessigsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Natrium-Methylacetessigester mit Chlorcyan (HELD, *C. r.* **98**, 524; *Bl.* [2] **41**, 331; [3] **1**, 310; *A. ch.* [6] **18**, 481). — Flüssig. Kp_{20}: 90—92°. D^{20}: 0,996. — Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Propionsäure, Essigsäure, Alkohol, CO_2 und NH_3.

Dinitril $C_6H_6ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CN)_2$. *B.* Bei Einw. von Kaliumcyanid auf die α-Halogen-α-aceto-propionitrile (S. 681) (HENRY, *C.* **1900 I**, 1123; VAN REYMENANT, *C.* **1901 I**, 95). — Flüssig. Unlöslich in Wasser (v. R.). Kp: 195° (v. R.); Kp_{30}: 122° (H.).

12. ***2-Methyl-2-methylsäure-butanal-(4)-säure-(1), δ-Oxo-butan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-[β-oxo-äthyl]-malonsäure*** $C_6H_8O_5 = OHC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylacetal, Methyl-[β.β-diäthoxy-äthyl]-malonsäure, Methylacetalylmalonsäure $C_{10}H_{18}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des aus Bromacetal und Natrium-Methylmalonsäureester gebildeten Esters (PERKIN, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 19). — Farbloser, in Wasser leicht löslicher Sirup. Beim Erhitzen entsteht Methylbutanalsäure. — $Ag_2C_{10}H_{16}O_6$. Amorphes Pulver. Färbt sich am Lichte dunkel.

Methylacetalylmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{26}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Öl. Kp_{20}: 165° (P., SPR.).

13. ***3-Methyl-2-methylal-butandisäure, α-Oxo-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-formyl-bernsteinsäure, α-Formyl-brenzweinsäure*** bezw. ***3-Methyl-2-methylsäure-buten-(1)-ol-(1)-säure-(4), α-Oxy-α-butylen-β.γ-dicarbonsäure, α-[Oxymethylen]-brenzweinsäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CH(CHO)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_5$. Existiert in zwei Modifikationen, die den beiden desmotropen Formeln entsprechen.

a) Formylbrenzweinsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CHO)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Oxymethylenbrenzweinsäureester bei der Einw. von Natriumäthylat auf die äther. Lösung von Brenzweinsäureester und Ameisensäureester (FICHTER, RUDIN, *B.* **37**, 1611). — Flüssig. Kp_{12}: 150°. — Unlöslich in wäßr. Alkalien; wird von siedender alkoholischer Kalilauge in Brenzweinsäure und Ameisensäure zerlegt. Färbt sich nicht mit $FeCl_3$.

b) Oxymethylenbrenzweinsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Formylbrenzweinsäureester bei monatelangem Stehen von Brenzweinsäureester, Ameisensäureester und alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung bei 0° (FICHTER, RUDIN, *B.* **37**, 1611). — Flüssig. — Löslich in Alkalien unter partieller Zersetzung. Wird durch Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von CO_2 in α-Methyl-paraconsäureester (Syst. No. 2619) übergeführt. Wird durch siedende alkoholische Kalilauge in Ameisensäure und Brenzweinsäure gespalten. Färbt sich mit $FeCl_3$ violettrot.

5. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_5$

1. ***Heptanon-(2)-disäure, α-Oxo-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α-Oxo-pimelinsäure, α-Keto-pimelinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$.

Heptanoxim-(2)-disäure, α-Oximino-pimelinsäure $C_7H_{11}O_5N = HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Einw. von Äthylnitrit und Natriumäthylat und darauffolgende Verseifung des Reaktionsproduktes (DIECKMANN, *B.* **33**, 593). — Krystallinisch. Schmilzt bei 142—143° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid Produkte, die bei Verseifung mit Alkali Adipinsäure liefern. Gibt mit Eisenchlorid rotbraune Färbung. — $AgC_7H_{10}O_5N$. Krystalle (aus siedendem Wasser).

2. ***Heptanon-(4)-disäure, γ-Oxo-pentan-α.ε-dicarbonsäure, γ-Oxo-pimelinsäure, γ-Keto-pimelinsäure, Acetondiessigsäure, Hydrochelidonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CO(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Die Säure entsteht, wenn der (durch Kochen von Acetondicarbonsäureester mit alkoholischem Natriumäthylat und Chloressigester erhältliche) γ-Oxo-pentan-α.β.δ.ε-tetracarbonsäure-tetraäthylester durch siedende konz. Salzsäure verseift wird (VOLHARD, *A.* **267**, 104). Der Diäthylester entsteht neben etwas freier Säure, wenn man, ohne abzukühlen, eine Lösung von 1 Tl. Furylacrylsäure $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ in $3^1/_2$ Tln. 95%igem Alkohol mit Chlorwasserstoff sättigt; man verseift durch alkoholisches Kali (MARCKWALD, *B.* **20**, 2813; vgl. V., *A.* **253**, 235). Das Anhydrid (S. 805) entsteht neben Bernsteinsäureanhydrid, wenn man 5—6 Stunden lang geschmolzene Bernsteinsäure im Sieden erhält; man kocht die nach dem Erkalten butterartig erstarrende Masse mit Chloroform aus; die erkalteten Chloroformauszüge werden filtriert, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht; die wäßr. Lösung schüttelt man mit Chloroform, welches das Anhydrid $C_7H_8O_4$ aufnimmt; nach dem Abdestillieren des Chloroformauszuges krystallisiert man den Rückstand wiederholt aus Alkohol um, löst ihn zur Überführung in Hydrochelidonsäure in konz. Salzsäure und dampft die Lösung im Wasserbad ein (V., *A.* **253**, 207; vgl. FITTIG, *B.* **30**, 2149). Hydrochelidonsäure entsteht durch 30-stündiges Erhitzen von Chelidonsäure

$$\begin{array}{c} CH\cdot CO\cdot CH \\ \| \qquad\quad \| \\ HO_2C\cdot C—O—C\cdot CO_2H \end{array}$$

mit Zinkspänen und verdünnter Essigsäure (HAITINGER, LIEBEN, *M.* **5**, 353). — Dünne rhombische (FOCK, *A.* **253**, 211) Tafeln von hohem Glanz (aus Wasser). F: 143° (V., *A.* **253**, 212, 237), 142° (korr.) (H., L.), 138° (MA., *B.* **20**, 2814). Löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, etwas in Aceton, kaum in Chloroform, unlöslich in Benzol (H., L.; V., *A.* **253**, 212). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (V., *A.* **253**, 212) oder bei gelindem Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid oder P_2O_5 (V., *A.* **253**, 221) in das Anhydrid über (S. 805). Bei der Oxydation durch Permanganat in alkalischer Lösung entstehen Bernsteinsäure und Oxalsäure (H., L.; V., *A.* **253**, 228). Dieselben Säuren

entstehen beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,3) (V., *A.* **253**, 228). Beim Schmelzen mit Kali treten Essigsäure und Kohlensäure auf (V., *A.* **253**, 228). Hydrochelidonsäure wird durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 200° zu Pimelinsäure reduziert (H., L.; MA., *B.* **21**, 1400; V., *A.* **253**, 229). Gibt in wäßr. Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin ein normales Hydrazon (MA., *B.* **21**, 1399; V., *A.* **253**, 223); Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Phenylhydrazin und hydrochelidonsauren Salzen: KLDIASCHWILI, Ж. **35**, 515; *C.* **1903 II**, 492. Hydrochelidonsäure liefert mit Diazobenzol in alkalischer Lösung Diformazyl (Syst. No. 2092), Bernsteinsäure und CO_2 (BAMBERGER, KUHLEMANN, *B.* **26**, 2980; B., MÜLLER, *J. pr.* [2] **64**, 220).

$NH_4C_7H_9O_5$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol). Löslich in Wasser (V., *A.* **253**, 214). — $NaC_7H_9O_5$. Prismen (V., *A.* **253**, 214). — $Na_2C_7H_8O_5 + 1H_2O$. Täfelchen (V., *A.* **253**, 213). — $KC_7H_9O_5$. Krystallinisch (V., *A.* **253**, 213). — $CuC_7H_8O_5$. Unlöslich in Wasser (V., *A.* **253**, 219). — $Ag_2C_7H_8O_5$. Nädelchen (MA., *B.* **20**, 2814). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (H., L.; V., *A.* **253**, 219). — $CaC_7H_8O_5 + H_2O$. Krusten. Leicht löslich in kaltem und heißem Wasser; wird bei 180—190° wasserfrei (H., L.; V., *A.* **253**, 217). — $BaC_7H_8O_5 + 2H_2O$. Blättchen. Wird wasserfrei bei 180° (V., *A.* **253**, 216). — $BaC_7H_8O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Wird bei 150—180° wasserfrei (V., *A.* **253**, 215). — $ZnC_7H_8O_5 + 2H_2O$. Monoklin prismatische (v. ZEPHAROVICH, *M.* **5**, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 498) Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heißem Wasser teilweise zersetzt (H., L.; V., *A.* **253**, 218). Wird wasserfrei bei 100° (H., L.). — $CdC_7H_8O_5 + 2H_2O$. Sechsseitige Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (V., *A.* **253**, 218). — $MnC_7H_8O_5 + 2H_2O$. Blaßrote Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (V., *A.* **253**, 217).

Hydrochelidonsäure-anhydrid $C_7H_8O_4$ =

```
CO——O      O——CO
     \    /    |
      C
     /    \    |
CH2·CH2    CH2·CH2
```

(**Dilacton der γ.γ-Dioxy-pimelinsäure**) oder weniger wahrscheinlich

```
H2C—CO—O—CO—CH2
H2C———CO————CH2
```

. Zur Konstitution vgl.: VOLHARD, *A.* **253**, 232; **267**, 48, 78; BREDT, *A.* **256**, 319; MICHAEL, *J. pr.* [2] **44**, 118. — *B.* Beim Erhitzen von Hydrochelidonsäure über den Schmelzpunkt (VOLHARD, *A.* **253**, 212) oder beim gelinden Erwärmen mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Phosphorpentoxyd (VOLHARD, *A.* **253**, 221). Vgl. auch den Artikel Hydrochelidonsäure. — Rhombisch bipyramidale (FOCK, *A.* **253**, 208; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 484) Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 64—65° (MICHAEL), 69° (V., *A.* **267**, 105 Anm.). Siedet nicht unzersetzt an der Luft; Kp_{15}: 200—205° (V., *A.* **253**, 210), 200—210° (MICHAEL). Schwer löslich in heißem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol und Eisessig, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol (V., *A.* **253**, 210). — Geht durch Wasser langsam, durch konz. Säuren oder Alkalien rasch in Hydrochelidonsäure über (V., *A.* **253**, 211; **267**, 53). Alkoholisches Ammoniak erzeugt in der Kälte Hydrochelidonamidsäure, in der Hitze Hydrochelidonsäurediimid (S. 806) (V., *A.* **267**, 55, 59). Die Einw. von Methylamin führt zu Hydrochelidonsäure-bismethylimid (Syst. No. 335) (V., *A.* **267**, 64). Mit Anilin entstehen bei 120° Monoanilid und Dianilid der Hydrochelidonsäure (Syst. No. 1652) (V., *A.* **267**, 55). Das Anhydrid verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin zu einem Dioxim (S. 806) (V., *A.* **267**, 72; MICH.). Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung $C_{19}H_{20}O_2N_4$ (Syst. No. 3588) (BREDT, *A.* **256**, 330; V., *A.* **267**, 96).

Heptanoxim-(4)-disäure, γ-Oximino-pimelinsäure, Hydrochelidonsäure-oxim $C_7H_{11}O_5N = HO\cdot N{:}C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Hydrochelidonsäure durch eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin (VOLHARD, *A.* **253**, 224). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2C_7H_9O_5N$. Niederschlag.

Hydrochelidonsäure-dimethylester $C_9H_{14}O_5 = CO(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung der freien Säure oder des Anhydrides mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (VOLHARD, *A.* **253**, 220). — Derbe Krystalle (aus Petroläther) oder dünne Nadeln (aus Alkohol). F: 56°. Siedet unter Zersetzung bei 276—277°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Eisessig und Benzol (V.). — Wird von heißem Wasser teilweise verseift (V.). Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht β.β'-Dibrom-hydrochelidonsäure-dimethylester (STRAUS, *B.* **37**, 3295).

γ-Oximino-pimelinsäure-dimethylester, Hydrochelidonsäure-dimethylester-oxim $C_9H_{15}O_5N = HO\cdot N{:}C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochelidonsäuredimethylester mit einer konz. alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (VOLHARD, *A.* **253**, 225). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 52°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Schwefelkohlenstoff.

Hydrochelidonsäure-monoäthylester $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge (MARCKWALD, *B.* **21**, 1402). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 67—68°. Ziemlich löslich in Wasser,

sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. — $AgC_9H_{13}O_5$. Käsiger Niederschlag.

Hydrochelidonsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CO(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (VOLHARD, *A.* 253, 221). Entsteht ferner, neben der Säure, wenn man, ohne abzukühlen, eine Lösung von 1 Tl. Furylacrylsäure in $3^1/_2$ Tln. 95%igem Alkohol mit Chlorwasserstoff sättigt (MARCKWALD, *B.* 20, 2813; vgl. V., *A.* 253, 235). — Flüssig. D_4^{15}: 1,0862 (V., *A.* 253, 221). — Liefert mit Brom in Chloroform $\beta.\beta'$-Dibrom-hydrochelidonsäure-diäthylester (STRAUS, *B.* 37, 3296). Gibt mit alkoholischem Ammoniak bei 100—150° das Diimid $C_7H_{10}O_2N_2$ (s. u.) (M., *B.* 21, 1403).

γ-Oximino-pimelinsäure-diäthylester, Hydrochelidonsäure-diäthylester-oxim $C_{11}H_{19}O_5N = HO\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrochelidonsäurediäthylester und Hydroxylamin (MARCKWALD, *B.* 21, 1399; VOLHARD, *A.* 253, 226). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 38° (M., V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (V.), sehr wenig in Wasser (M.). Leicht löslich in Alkalien und Säuren (M.; V.).

Heptanon-(4)-amidsäure, Hydrochelidonsäure-monoamid $C_7H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man verreibt 10 g Hydrochelidonsäureanhydrid bei 0° mit 16 g alkoholischem, bei 0° gesättigtem NH_3; das entstandene Ammoniumsalz wird mit der berechneten Menge verdünnter Essigsäure zerlegt (VOLHARD, *A.* 267, 55). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Geht bei 150° in Hydrochelidonsäureimid über. — $Zn(C_7H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch.

Hydrochelidonsäure-imid $C_7H_9O_3N = OC(CH_2\cdot CH_2\cdot CO)_2NH$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Hydrochelidonsäuremonoamid auf 150°, oder besser durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen auf 130° bei 15 mm (VOLHARD, *A.* 267, 57). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 117°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Beim Erwärmen mit Alkalicarbonat entsteht Hydrochelidonsäuremonoamid.

Hydrochelidonsäure-diimid $C_7H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} CO\cdot NH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} NH\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (vgl. VOLHARD, *A.* 267, 69) oder $HN:C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2-CO \\ CH_2\cdot CH_2-CO \end{matrix}\!>\!NH$ (vgl. MARCKWALD, *B.* 21, 1403). *B.* Aus Hydrochelidonsäurediäthylester und alkoholischem Ammoniak bei 100—150° (MARCKWALD, *B.* 21, 1403). Man dampft Hydrochelidonsäure mit alkoholischem Ammoniak ein und erhitzt den Rückstand auf 160° (VOLHARD, *A.* 267, 59). Aus Hydrochelidonsäureanhydrid und alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade (VOLHARD, *A.* 267, 59). — Rhombisch bipyramidale (LUEDECKE, *A.* 267, 60; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 484) Krystalle (aus heißem Wasser). Beginnt bei 250—260° zu sublimieren; schmilzt bei 292° (M.). Leicht löslich in Wasser (M., V.), schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Eisessig, unlöslich in Chloroform, Aceton, Ligroin und Benzol (V.). — Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Alkalien in Ammoniak und Hydrochelidonsäure gespalten (M.; V.). — $Ag_2C_7H_8O_2N_2$. Niederschlag (V.).

Hydrochelidonsäure-bis-methylimid $C_9H_{14}O_2N_2$ s. bei Methylamin (Syst. No. 335).

Dioxim des Hydrochelidonsäure-anhydrids $C_7H_{10}O_4N_2 =$ $\begin{matrix} HO\cdot N:C\text{---}O \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O\text{---}C:N\cdot OH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{------}CO\text{------}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 10,4 g Hydrochelidonsäureanhydrid, 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 8 g KOH, gelöst in Alkohol (VOLHARD, *A.* 267, 72; vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 44, 119). — Wasserfreie Nadeln (aus heißem Alkohol); Prismen (aus Eisessig) (V.). Krystallisiert aus Wasser mit 2 H_2O (M.; V.) in monoklin prismatischen (FOCK, *A.* 267, 73; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 485) Tafeln, die bei 100° wasserfrei werden (M., V.). Zersetzt sich bei 248—250°, ohne zu schmelzen (M.). Leicht löslich in heißem Wasser (M., V.), schwer in heißem Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Chloroform, CS_2, Aceton, Ligroin und Benzol (V.). — Wird durch Kochen mit konz. Chlorwasserstoffsäure in Hydrochelidonsäure und Hydroxylamin zersetzt (V.).

Diacetylderivat $C_{11}H_{16}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem Dioxim beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (VOLHARD, *A.* 267, 76). — Säulen (aus Alkohol). F: 195—196°. Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig. — Wird von heißem Wasser teilweise zersetzt.

Anhydro-hydrochelidonsäurebisphenylhydrazid $C_{19}H_{20}O_2N_4 =$ $\begin{matrix} CO\cdot(C_6H_5\cdot NH)N \\ CH_2\text{------}CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} N(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO \\ CH_2\text{------}CH_2 \end{matrix}$ (?) und Derivate s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 2050.

β.β'-Dibrom-γ-oxo-pimelinsäure-dimethylester, Dibromacetondiessigsäure-dimethylester, β.β'-Dibrom-hydrochelidonsäure-dimethylester $C_9H_{12}O_5Br_2$ = $CO(CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *Darst.* Man löst 50 g Hydrochelidonsäuredimethylester in 150 ccm Chloroform und gibt etwas Brom hinzu; sobald die Bromfarbe bei Zimmertemperatur verschwunden, kühlt man in einer Kältemischung und bromiert mit 25 ccm Brom, gelöst in 50 ccm Chloroform (STRAUS, *B.* **37**, 3295). — Weiße Prismen (aus Methylalkohol). F: 58°. — Polymerisiert sich am Licht. Beim Erwärmen mit Chinolin entsteht Ketopentadiendicarbonsäureester.

β β'-Dibrom-γ-oxo-pimelinsäure-diäthylester, β β'-Dibrom-hydrochelidonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_5Br_2$ = $CO(CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (STRAUS, *B.* **37**, 3296). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 48,5—49°.

α β α'.β'-Tetrabrom-γ-oxo-pimelinsäure-dimethylester, α.β α'.β'-Tetrabrom-hydrochelidonsäure-dimethylester $C_9H_{10}O_5Br_4$ = $CO(CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Ketopentadiendicarbonsäuredimethylester und Brom in Chloroform (STRAUS, *B.* **37**, 3295). — Farblose Nadeln. F: 207° (Zers.).

α β α'.β'-Tetrabrom-γ-oxo-pimelinsäure-diäthylester, α.β α'.β'-Tetrabrom-hydrochelidonsäure-diäthylester $C_{11}H_{14}O_5Br_4$ = $CO(CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (STRAUS, *B.* **37**, 3297). — Farblose Nadeln (aus Chloroform). F: 171—172°.

3. ***2-Methylsäure-hexanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-pentan-α.α-dicarbonsäure, Butyrylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und Butyrylchlorid in Äther (LANG, *B.* **20**, 1326). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 247—252°. — Liefert mit salpetriger Säure Isonitrosobutyrylessigsäureester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Butyrylmalonsäure-methylester-nitril, Butyrylcyanessigsäure-methylester $C_8H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Butyrylchlorid auf Natrium-Cyanessigsäuremethylester (GUINCHANT, *C. r.* **121**, 72; *Bl.* [3] **13**, 1034). — Nadeln. F: ca. 0°; Kp_{25}: 135,3° (G.). D_4^{20}: 1,0933; n_α^{20}: 1,4722; n_D^{20}: 1,4763; n_γ^{20}: 1,4968 (HALLER, MULLER, *C. r.* **138**, 444; *A. ch.* [8] **14**, 132). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,3 \times 10^{-4}$ (G.).

Butyrylmalonsäure-äthylester-nitril, Butyrylcyanessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester, alkoholischem Natriumäthylat und Butyrylchlorid in Äther (HALLER, *C. r.* **106**, 1085). Aus β-Imino-α-cyan-n-capronsäure-äthylester (s. u.) und verdünnter Schwefelsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1757). — Flüssig. Kp: 235° (B., R., TH.); Kp_{60}: 166—178° (H.). D_4^{20}: 1,0561; n_α^{20}: 1,4577; n_D^{20}: 1,4614; n_γ^{20}: 1,4789 (HALLER, MULLER, *C. r.* **138**, 444; *A. ch.* [8] **14**, 132). — $Ca(C_9H_{12}O_3N)_2 + 2H_2O$. Krusten. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (H.). — $Ba(C_9H_{12}O_3N)_2 + 3^1/_2H_2O$. Warzen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (H.).

Imid des Äthylester-nitrils, β-Imino-α-cyan-n-capronsäure-äthylester $C_9H_{14}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Sodalösung, neben β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-monoäthylester (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1757). — Platten (aus absolutem Alkohol). F: 115°. — Gibt mit verdünnter Schwefelsäure Butyrylcyanessigsäureäthylester.

4. ***3-Methyl-hexanon-(5)-disäure, α-Oxo-γ-methyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, α'-Keto-β-methyl-adipinsäure*** $C_7H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

3-Methyl-hexanoxim-(5)-disäure, α'-Oximino-β-methyl-adipinsäure $C_7H_{11}O_5N$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des zugehörigen Diäthylesters (s. u.) durch Alkali (DIECKMANN, GROENEVELD, *B.* **33**, 601). — Krystalle. F: 162—163° (Gasentw.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, löslich in ca. 15 Tln. 60° warmem Wasser. — Beim Erhitzen entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2O ein Öl, welches durch Kochen mit Natronlauge β-Methyl-glutarsäure liefert. Gibt mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung. — $AgC_7H_{10}O_5N$. Nädelchen. — $Ag_2C_7H_9O_5N$. Weißer Niederschlag. Verpufft bei 110°.

α'-Oximino-β-methyl-adipinsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_5N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Spaltung von Bis-[nitroso-3-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester] (Syst. No. 1284) mit alkoholischem Natriumäthylat (DIECKMANN, GROENEVELD, *B.* **33**, 599, 605). — Nadeln. F: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser. — Wird von verdünnten Alkalien allmählich verseift.

5. ***3-Methylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-pentan-α.β-dicarbonsäure, Acetonylbernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Acetonyl-α'-carboxy-bernsteinsäure auf 160° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 44; vgl. EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 310). Beim Kochen von α-Acetonyl-α'-carbäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester mit Salzsäure (E., *J. pr.* [2] **53**, 311). Man kocht 1 Mol.-Gew. α-Acetyl-tricarballylsäure-triäthylester mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,11) bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (E., *J. pr.* [2] **53**, 304). — Blättchen (aus Wasser). F: 107° (E., *J. pr.* [2] **53**, 304), 109° (C., G.). Leicht löslich in Wasser (C., G.). — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Wasser und das Anhydrid $C_7H_8O_4$ (s. u.) (E., *J. pr.* [2] **53**, 305). — $Ag_2C_7H_8O_5$. Krystalle (aus heißem Wasser) (C., G.). — $BaC_7H_8O_5$ (über Schwefelsäure) (E., *J. pr.* [2] **53**, 305).

Anhydrid $C_7H_8O_4$. *B.* Bei der Destillation von Acetonylbernsteinsäure im Vakuum (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 305). — Kleine Prismen (aus wenig $CHCl_3 + CS_2$). F: 95°. Kp_{12}: gegen 200°. — Wird durch heißes Wasser leicht in Acetonylbernsteinsäure übergeführt.

6. ***3-Methylsäure-hexanon-(2)-säure-(6), δ-Oxo-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α-Acetyl-glutarsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 11,6 g Natrium in 150 g Alkohol, fügt bei höchstens 30° 65 g Acetessigester und 114 g β-Jod-propionsäureester hinzu, läßt 12 Stunden bei höchstens 30° stehen, erwärmt ½ Stunde auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, extrahiert mit Äther und destilliert; als Nebenprodukt entsteht γ-Acetyl-pentan-α.γ.ε-tricarbonsäure-triäthylester (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **91**, 1740; vgl. WISLICENUS, LIMPACH, *A.* **192**, 128). Aus Natracetessigester und β-Brom-propionsäure-ester (EMERY, *B.* **24**, 285). Man versetzt Natriumäthylat (11,5 g Natrium in 125 ccm absolutem Alkohol) mit 70 g Acetessigester und dann mit 50 g Acrylsäureester (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 317). — Flüssig. Siedet bei 271—272° unter geringer Zersetzung (W., L.; BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **69**, 1511); Kp_{125}: 219—222° (BALDRACCO, *J. pr.* [2] **49**, 197; *G.* **24**, I, 203); Kp_{50}: 195—197° (B., P.); Kp_{30}: 174—177° (V., KN.); Kp_{17}: 158—165° (P., S.); Kp_{11}: 162° (E., *B.* **24**, 285). $D_{17,5}^{14,5}$: 1,0505 (W., L.); D_r^{is}: 1,07115 (E., *B.* **24**, 285). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht 3-Methylsäure-hexanol-(2)-säure-(6) (FICHTER, *B.* **29**, 2368). Zerfällt durch konzentrierte alkoholische Kalilauge in Essigsäure und Glutarsäure (W., L.) Gibt beim Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure γ-Aceto-buttersäure und CO_2 (FITTIG, WOLFF, *A.* **216**, 129). Liefert nach der mit Kalilauge erfolgten Verseifung bei der Einw. von salpetriger Säure δ-Oxo-γ-oximino-capronsäure (BALDRACCO, *J. pr.* [2] **49**, 197). Liefert mit Äthylnitrit in Gegenwart von Kaliumäthylat oder mit Nitrosylschwefelsäure in kalter konz. Schwefelsäure α-Oximino-glutarsäure-diäthylester (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1939). Läßt man α-Acetyl-glutarsäureester mit alkoholischem Ammoniak stehen und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck, so erhält man die Verbindung $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3366); eine analoge Verbindung wird bei der Einw. von Anilin erhalten (EMERY, *Am.* **13**, 352, 353).

7. ***3-Methylsäure-hexanon-(4)-säure-(6), β-Oxo-pentan-α.γ-dicarbonsäure, β-Keto-α-äthyl-glutarsäure, α-Äthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht eine Lösung von 100 g Acetondicarbonsäurediäthylester und 11,5 g Natrium in 125—150 Tln. Alkohol mit 78 g Äthyljodid (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 177). — Flüssig. $Kp_{120-130}$: 207° (D., v. P.). — Wird von PCl_5 leicht angegriffen (PETRENKO-KRITSCHENKO, PISSARSHEWSKI, HERSCHKOWITSCH, *Ж.* **27**, 330; *A.* **289**, 55).

β-Imino-α-äthyl-glutarsäure-monoäthylester $C_9H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester und konz. Schwefelsäure, neben der Verbindung $HN<\begin{matrix} CO\cdot CH(C_2H_5) \\ CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}>C:NH$ (Syst. No. 3368) (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1758). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 83°. Löslich in Sodalösung.

8. ***Äthylonpentandisäure, β-Acetyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-Acetyl-glutarsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt das Anhydrid (S. 809) mehrere Stunden lang mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° (EMERY, *A.* **295**, 103). Zur Reindarstellung zerlegt man das Calciumsalz mit Salzsäure und schüttelt mit Äther aus; man läßt die ätherischen Auszüge verdunsten, den Rückstand über Schwefelsäure

erstarren und isoliert daraus durch Behandlung mit Äther + Ligroin die Säure (FITTIG, ROTH, *A.* 314, 21). — Blättchen. F: 58° (F., R.). Ist in reinem Zustande nicht zerfließlich (F., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther und Chloroform (E.; F., R.), unlöslich in Ligroin (F., R.). — Beim Verdampfen der wäßr. Lösung oder beim Erhitzen der trocknen Substanz auf dem Wasserbade wird das Anhydrid gebildet (F., R.; vgl. E.). — $NaC_7H_9O_5$. Warzen (E.). — $Na_2C_7H_8O_5$. Krystalle (E.). — $KC_7H_9O_5$. Nadeln (E.). — $CuC_7H_8O_5 + H_2O$ (bei 100°). Blaugrüne Kryställchen (E.). — $Ag_2C_7H_8O_5$. Krystalle (aus Wasser) (F., R.). Leicht löslich in Wasser (E.). — $MgC_7H_8O_5$ (bei 100°) Warzen (E.). — $CaC_7H_8O_5 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser; verwittert an der Luft (F., R.). — $SrC_7H_8O_5 + 2H_2O$. Warzen (E.). — $BaC_7H_8O_5 + 3H_2O$. Warzen (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (F., R.).

β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid $C_7H_8O_4$, wahrscheinlich =

$$OC\begin{matrix}\diagup O\text{——}C(CH_3)\text{—}O\diagdown \\ \diagdown CH_2\text{—}CH\text{——}CH_2\diagup\end{matrix}CO$$

(Dilacton der β-[α.α-Dioxy-äthyl]-glutarsäure). *B.* Beim Kochen von β-Acetyl-tricarballylsäure-triäthylester mit mäßig konz. Salzsäure (EMERY, *A.* 295, 104; *J. pr.* [2] 53, 306). Aus 1 Mol.-Gew. tricarballylsaurem Natrium und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bei 120—130° (FITTIG, ROTH, *A.* 314, 16). Entsteht aus β-Acetyl-glutarsäure beim Verdampfen der wäßr. Lösung oder beim Erhitzen der trocknen Substanz auf dem Wasserbad (F., R.; vgl. E.). — Prismen (aus $CHCl_3 + CS_2$). F: 102° (E.), 99° (F., R.). Kp_{12}: 205° (E.). In der Hitze leicht, in der Kälte sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, mäßig in kaltem Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (E.; F., R.). — Die kalt bereitete wäßr. Lösung reagiert neutral und nimmt erst nach $^1/_2$ Stunde (infolge Bildung der freien Säure) saure Reaktion an; durch fünfstündiges Kochen mit Wasser wird das Anhydrid nahezu völlig aufgespalten (F., R.). Durch kalte konz. Salzsäure wird es kaum verändert (E., *A.* 295, 105). Erwärmt man es mit Basen, so entstehen Salze der β-Acetyl-glutarsäure (E.; F., R.). Mit wäßr. oder alkoholischem Ammoniak gibt es in der Kälte β-acetyl-glutaramidsaures Ammonium (E., *A.* 295, 111). Wird beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 175° zu β-Äthyl-glutarsäure reduziert (E., *A.* 295, 125). Durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Oxyäthyl-glutarsäure $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (F., R.; vgl. E., *A.* 295, 124). Durch Sättigen der Lösungen in Alkoholen mit Chlorwasserstoff entstehen Ester der β-Acetyl-glutarsäure (E., *A.* 295, 105). Gibt mit der äquimolekularen Menge Anilin bei 100° ein Anil $C_{13}H_{13}O_3N$ (Syst. No. 1654) (E., *A.* 295, 116; F., R.). Verbindet sich bei 100° mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin zu einer Verbindung $C_{19}H_{20}O_2N_4$ (S. 810) (E., *A.* 295, 121). Bei der Einw. von asymm. Äthylphenylhydrazin entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_3N_2$ (S. 810) (E., *A.* 295, 123).

β-Acetyl-glutarsäure-monomethylester $C_8H_{12}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Natriummethylat und 1 Mol.-Gew. β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid (EMERY, *A.* 295, 106). — Nadeln. F: 99°. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in das Anhydrid (s. o.) und Methylalkohol.

β-Acetyl-glutarsäure-dimethylester $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid und Methylalkohol durch HCl (EMERY, *A.* 295, 105). — Kp_{12}: 144° (korr.). D_4^{20}: 1,1441. — Reagiert nicht mit Anilin.

β-Acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid und Alkohol durch HCl (EMERY, *A.* 295, 106). — Kp_{11-12}: 154° (korr.). D_4^{0}: 1,0798.

β-Acetyl-glutarsäure-monoamid, β-Acetyl-glutaramidsäure $C_7H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Auflösen von β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid in verdünntem Ammoniak in der Kälte (EMERY, *A.* 295, 111). — $NH_4C_7H_{10}O_4N$. Nädelchen (aus Alkohol-Äther). F: 141—142°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Äther, Alkohol, Chloroform und Ligroin. Geht bei 150—160° in das Diimid $C_7H_{10}O_2N_2$ (S. 810) über. Liefert mit 1 Mol.-Gew. verdünnter Essigsäure das Imid $C_7H_9O_3N$ (s. u.).

β-Acetyl-glutarsäure-imid $C_7H_9O_3N = \begin{matrix}OC\text{——}NH\text{——}CO \\ H_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$ oder

$\begin{matrix}OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot O\cdot CO \\ H_2C\text{——}CH\text{——}CH_2\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}HN{:}C\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot O\cdot CO \\ H_2C\text{——}CH\text{——}CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen des NH_4-Salzes der β-Acetyl-glutaramidsäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäure (EMERY, *A.* 295, 112). — Stark lichtbrechende Prismen (aus Methylalkohol). F: 144—145°. In Wasser löslich mit saurer Reaktion, leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Wird durch Kochen mit Wasser kaum merklich verändert. Liefert beim Erhitzen mit trocknem Ammoniak das Diimid (S. 810). Verbindet sich bei 130° mit Phenylhydrazin zur Verbindung $C_{13}H_{15}O_2N_3$ (S. 810).

β-Acetyl-glutarsäure-diimid $C_7H_{10}O_2N_2$ =

$CH_2\cdot CO\cdot NH$ / CH—$C\cdot CH_3$ / $CH_2\cdot CO\cdot NH$ oder CH_2—C(:NH)—O / CH—C·CH_3 / CH_2—C(:NH)—O. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Volum β-Acetyl-glutarsäure-diäthylester mit 5 Vol. konz. alkoholischem Ammoniak auf 100° (EMERY, *A.* **295**, 113). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der β-Acetyl-glutaramidsäure auf 150° bis 160° (E.). Beim Erhitzen des Imids $C_7H_9O_3N$ (S. 809) im NH_3-Strom auf 150° (E.). — Platten (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 275° unter Schwärzung. Leicht löslich in Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Acetylderivat des β-Acetyl-glutarsäure-diimids $C_9H_{12}O_3N_2 = C_7H_9O_2N_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Diimids mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° (EMERY, *A.* **295**, 115). — Täfelchen (aus Benzol). F: 142—144°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Benzol.

Anhydro-β-acetyl-glutarsäure-mono-[äthylphenylhydrazid] $C_{15}H_{18}O_3N_2$ = $(C_6H_5)(C_2H_5)N\cdot N$—$C(CH_3)$—O / $OC\cdot CH_2\cdot CH-CH_2\cdot CO$ (?) s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 2050.

Anhydro-β-acetyl-glutarsäure-imid-mono-[phenylhydrazid] $C_{13}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N$—$C(CH_3)$—NH / $OC\cdot CH_2\cdot CH-CH_2-CO$ (?) s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 2050.

Anhydro-β-acetyl-glutarsäure-bis-phenylhydrazid $C_{19}H_{20}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N$—$C(CH_3)$—$N\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot CH_2\cdot CH-CH_2\cdot CO$ (?) s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 2050.

9. ***2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-disäure, β-Oxo-γ-methyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, β-Keto-α.α-dimethyl-glutarsäure, α.α-Dimethyl-aceton-α.α′-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylmalonsäurediäthylester (63 g) und Acetessigsäureäthylester (60 g) durch Kondensation mit Natrium (23 g) (PERKIN, SMITH, *Soc.* **83**, 12). Bei Einw. von Äthylacetat und Natrium auf Dimethylmalonsäureäthylester (P., S., *Soc.* **83**, 775). — Fast farbloses Öl. Kp_{100}: 185° bis 190° (P., S., *Soc.* **83**, 12). — Bei Reduktion mit Natriumamalgam und dann mit Jodwasserstoffsäure entstehen β-Oxy-$\alpha.\alpha$-dimethyl-glutarsäure, $\alpha.\alpha$-Dimethyl-glutarsäure und cis-$\alpha.\alpha$-Dimethyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 784) (P., S., *Soc.* **83**, 13). Die Natriumverbindung liefert mit Methyljodid Trimethyl-aceton-dicarbonsäurediäthylester (P., S., *Soc.* **83**, 775). Wird bei 3-stündigem Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat nur wenig verändert (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1268). Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv rötlichviolette Färbung (P., S., *Soc.* **83**, 12).

$\alpha.\alpha$-Dimethyl-aceton-α-carbonsäure-methylester-α'-carbonsäure-nitril, $\alpha.\alpha$-Dimethyl-γ-cyan-acetessigsäure-methylester $C_8H_{11}O_3N = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $NC\cdot CH:C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Brom-$\alpha.\alpha$-dimethyl-acetessigsäure-methylester und Kaliumcyanid in Äther (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 137; LAWRENCE, *Soc.* **75**, 418). — Öl. Kp_{18}: 126—128° (L.). Siedet bei 228—235° unter Zersetzung und Entwicklung von HCN (C., G.). — Bei der Behandlung mit Natrium- oder Aluminium-Amalgam entsteht Dimethylmalonsäure (L.). Gibt bei der Einw. von HCl auf die alkoholische Lösung α'-Chlor-β-oxy-$\alpha.\alpha$-dimethyl-glutarsäure-diäthylester (S. 455) (L.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° oder beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Lacton bezw. das Bariumsalz der $\alpha'.\beta$-Dioxy-$\alpha.\alpha$-dimethyl-glutarsäure (L.; C., G.). Liefert beim Erwärmen mit Thioharnstoff in wäßr. Lösung unter Abspaltung von HCN den Ester
$S\cdot CH:C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $C(:NH)\cdot NH$ (Syst. No. 4330) (C., G.). Bei der Einw. von Piperidin oder Anilin wird das Cyan leicht ausgetauscht (C., G.).

10. ***2-Methyl-2-methylsäure-pentanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-pentan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-propionyl-malonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_3$.

Äthylester-nitril, α-Propionyl-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-methyl-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester (S. 811) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1752). — Öl. Kp: 230—235°.

Imid des Äthylester-nitrils, β-Imino-α-methyl-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester $C_9H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-$\alpha.\alpha'$-dimethyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Erhitzen mit Sodalösung (B., R., T., *Soc.* **85**, 1752). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 119° — Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in α-Propionyl-α-cyan-propionsäure-äthylester (S. 810) verwandelt.

11. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-pentan-$\beta.\gamma$-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht durch Barytwasser in der Kälte aus der Lactonsäure $HO_2C\cdot C\langle{C(CH_3)\cdot O \atop CH(CH_3)\cdot CO}$ (Syst. No. 2619) (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1163). — $BaC_7H_8O_5$. Sehr unbeständig.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetessigsäureäthylester und α-Brom-propionsäureäthylester in Benzol (CONRAD, *A.* **188**, 226). — *Darst.* Die Lösung von 12 g Natrium in 140 g absolutem Alkohol wird mit 72 g Acetessigester und dann, in größeren Portionen, mit 100 g α-Brom-propionsäureester versetzt; man erhitzt noch eine Zeitlang im Wasserbad, destilliert den Alkohol ab, gibt zwecks Lösung des Natriumbromids Wasser hinzu, hebt das Öl ab, trocknet es und destilliert im luftverdünnten Raum (BISCHOFF, *A.* **206**, 320). — Flüssig. Siedet unter allmählicher Abspaltung von Alkohol ungefähr bei 257—259° (C.), 262—263° (FITTIG, GOTTSTEIN, *A.* **216**, 31), 242—244° (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1162); Kp_{26}: 152° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 820); Kp_{14}: 145—147° (FICHTER, RUDIN, *B.* **37**, 1615). $D_4^{17,5}$: 1,061 (HANDTMUTH, *A.* **192**, 142). Nimmt in Benzollösung 1 Atom Natrium auf (H.). — Spaltet bei der Destillation Alkohol ab und geht in den Ester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\langle{C(CH_3)-O \atop CH(CH_3)\cdot CO}$ (Syst. No. 2619) über (SPR.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung und nachfolgendem Eindampfen der alkalischen Lösung $\alpha.\gamma$-Dimethyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) (F., R.). Wird von konz. Kalilauge in β-Acetyl-isobuttersäure, Brenzweinsäure, Essigsäure, Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt (C.); beim Kochen mit 8%igem Barytwasser (C.; BI.) oder mit Salzsäure (BI.; F., G.) entstehen nur β-Acetyl-isobuttersäure und Kohlendioxyd.

12. ***2.4-Dimethyl-pentanon-(3)-disäure, γ-Oxo-pentan-$\beta.\delta$-dicarbonsäure, β-Keto-$\alpha.\alpha'$-dimethyl-glutarsäure, $\alpha.\alpha'$-Dimethyl-aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester, methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid (DÜNSCHMANN, V. PECHMANN, *A.* **261**, 182). — Öl. Kp_{130}: 199—200° (D., v. P.). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Diäthylketon (D., v. P.). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1309) (SCHROETER, STASSEN, *B.* **40**, 1607).

13. ***4-Methyl-2-methylsäure-pentanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-γ-methyl-butan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäure, Isobutyrylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und Isobutyrylchlorid (KNOEVENAGEL, FABER, *B.* **31**, 2770). — Öl. Kp_{10}: 126—127°; Kp_{14}: 133—134°.

Methylester-nitril, Isobutyrylcyanessigsäure-methylester $C_8H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Isobutyrylchlorid auf Natrium-Cyanessigsäuremethylester (GUINCHANT, *C. r.* **121**, 72; *Bl.* [3] **13**, 1034). — Krystalle. F: 36—37°. Kp_{48}: 139°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,0 \times 10^{-4}$.

Äthylester-nitril, Isobutyrylcyanessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester, alkoholischem Natriumäthylat und Isobutyrylchlorid in Äther (HALLER, *C. r.* **106**, 1085). — Flüssig. Kp_{85}: 170—177° (H.). D_4^{20}: 1,0542; n_α^{20}: 1,4570; n_D^{20}: 1,4606; n_γ^{20}: 1,4782 (HALLER, MULLER, *C. r.* **138**, 444; *A. ch.* [8] **14**, 132). — $Ca(C_9H_{12}O_3N)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H.).

14. ***3.3-Dimethyl-pentanon-(2)-disäure, α-Oxo-$\beta.\beta$-dimethyl-propan-$\alpha.\gamma$-dicarbonsäure, α-Keto-$\beta.\beta$-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. [Die freie Säure hat die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6 = HO_2C\cdot C(OH)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.] *B.* Aus $\alpha.\alpha$-Dibrom-$\beta.\beta$-dimethyl-glutarsäure-monoäthylester durch Kochen mit Sodalösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 757). Aus Methoxy- oder Äthoxy-caronsäure

$(CH_3)_2C\langle{C(O\cdot Alk)\cdot CO_2H \atop CH\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 1132) durch Einwirkung von HBr in der Kälte, Eindampfen im Wasserbade und Kochen des Rückstandes mit Wasser (P., TH., *Soc.* 79, 762). Entsteht neben α.α-Dimethyl-bernsteinsäure durch Oxydation der Säure $(CH_3)_2C\langle{C(CO_2H)\cdot CH_2 \atop CH\text{———}CO}$, gelöst in Soda, mit $KMnO_4$ bei 80—90° (P., TH., *Soc.* 79, 781). — Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6$ (aus Chloroform). F: 84°. Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht α-Oxy-β.β-dimethyl-glutarsäure. — $Ag_2C_7H_8O_5$. Weißes Pulver. Explodiert beim Erhitzen. — $CaC_7H_8O_5 + H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

15. ***3-Methyl-3-methylsäure-pentanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-β-methyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α′-Keto-α-methyl-α-äthyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalpropionsäure-diäthylester, alkoholischem Natriumäthylat und Äthyljodid (MEBUS, *M.* 26, 485). — Schwach grünlichgelbes, leicht flüssiges Öl von schwachem Geruch. Kp_{14}: 134°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Spaltet sich beim Erhitzen mit konz. alkoholischer Kalilauge in Oxalsäure und Methyläthylessigsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1: 9) in Methyläthylbrenztraubensäure und Kohlendioxyd, mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 150° unter Bildung von Methyläthylessigsäure.

16. ***3-Methyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-β-methyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetbernsteinsäurediäthylester in Benzol, Natrium und Methyljodid (KRESSNER, *A.* 192, 137). — *Darst.* Man löst 26,5 g Natrium in 700 g absolutem Alkohol, fügt 150 g Methylacetessigester und darauf 175 g Bromessigester hinzu, erwärmt auf dem Wasserbad 4 Stunden, verjagt den Alkohol erst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum, wäscht den Ester mit Wasser, trocknet und rektifiziert im Vakuum (BLAISE, *Bl.* [3] 23, 920). — Kp_{16}: 146—147° (FICHTER, GISIGER, *B.* 42, 4708); Kp_{20}: 154°; Kp_{35}: 166° (BL.); Kp: 263° (K.; vgl. jedoch FITTIG, GOTTSTEIN, *A.* 216, 36). D: 1,067 (K.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer, zeitweise mit Salzsäure neutralisierter Lösung βγ-Dimethyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) neben Brenzweinsäure (FICHTER, GI.). Zerfällt beim Kochen mit konzentriertem alkoholischem Kali in Alkohol, Essigsäure und Brenzweinsäure (K.). Beim Kochen mit Barytwasser oder Salzsäure entstehen β-Acetyl-buttersäure und Kohlendioxyd (BISCHOFF, *A.* 206, 331; BL., *Bl.* [3] 23, 919).

17. ***3.3-Dimethylsäure-pentanon-(2), β-Oxo-pentan-γ.γ-dicarbonsäure, Äthylacetylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt unter Eiskühlung Natrium-Äthylmalonsäurediäthylester in Äther mit Acetylchlorid (MICHAEL, *Am.* 14, 503). — Flüssig. Kp_{20}: 137—137,5° (M.). D_4^{20}: 1,0532; $D_4^{21,4}$: 1,0518 (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142, 143). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (M.). $n_\alpha^{21,4}$: 1,42771; $n_D^{21,4}$: 1,42989; $n_\beta^{21,4}$: 1,43541; $n_\gamma^{21,4}$: 1,43983 (B., *J. pr.* [2] 50, 143). Molekular-Refraktion und -Dispersion: B., *J. pr.* [2] 50, 147, 181, 184. — Zerfällt beim Schütteln mit Kalilauge in Essigsäure und Äthylmalonsäurediäthylester (M.). Gibt mit trocknem Natriumäthylat unter Kühlung Essigester und Natrium-Äthylmalonester (M.). Die ätherische Lösung des Esters gibt mit Phenylhydrazin symm. Acetyl-phenyl-hydrazin und Äthylmalonester (M.). Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in alkoholisch-wäßr. Lösung entsteht das normale Hydrazon (Syst. No. 2050) (M.).

Äthylester-nitril, Äthylacetylcyanessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylacetessigester, Natriumäthylat und Äthylrhodanid in absolutem Äther bei 2-wöchigem Stehen (KOHLER, *Am.* 22, 78). Beim Einleiten von Chlorcyan in ein Gemisch aus α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester und alkoholischem Natriumäthylat (HELD, *A. ch.* [6] 18, 477; *Bl.* [3] 1, 308). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{35}: 130° (K.); Kp_{20-25}: 103—105° (H.). D^{20}: 0,976 (H.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien (H.). — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Essigsäure, Buttersäure, Kohlendioxyd, Alkohol und Ammoniak (H.).

6. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_5$.

1. ***2-Methylsäure-heptanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-hexan-a.a-dicarbonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonester und Äthyl-β-chloräthyl-keton in Äther; man verseift mit 20%iger Kalilauge in der Kälte (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 144, 573; *Bl.* [4] 3, 424). — Krystalle (aus Benzol). F: 83°. Etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol. — Geht unter dem Einfluß der Hitze in γ-Propionyl-buttersäure über.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die freie Säure. — Wenig bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 166° (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 144, 573; *Bl.* [4] 3, 423).

Semicarbazon des Diäthylesters $C_{13}H_{23}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Ziemlich löslich in Äther (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] 3, 424).

2. ***3-Methylsäure-heptanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-hexan-a.β-dicarbonsäure. Butyrylbernsteinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrylessigsäuremethylester, Natrium und Chloressigsäuremethylester bei Gegenwart von Ammoniak (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] 27, 1093). — Kp_{25}: 153—154°. D: 1,125. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr in β-Butyryl-propionsäure, Methylalkohol und CO_2.

3. ***3-Methylsäure-heptanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-hexan-a.β-dicarbonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von cis- oder trans-4-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), gelöst in möglichst wenig Wasser, durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 9 g Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (8 ccm konz. Schwefelsäure + 50 ccm Wasser) auf dem Wasserbade (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* 93, 1427). — Krystalle (aus Äther). F: 119—120°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. — Gibt mit Kaliumhypobromit Bromoform.

Oxim, ε-Oximino-hexan-aβ-dicarbonsäure $C_8H_{13}O_5N = CH_3 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt zur konz. Lösung des Kaliumsalzes der entsprechenden Oxosäure salzsaures Hydroxylamin und Kalilauge (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* 93, 1427). — Krystalle (aus Benzol). Erweicht bei 130°, schmilzt allmählich zwischen 135° und 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Benzol, Petroläther.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt eine konz. Lösung der entsprechenden Oxosäure mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* 93, 1428). — Körniger Niederschlag.

4. ***3-Methylsäure-heptanon-(2)-säure-(7), ε-Oxo-hexan-a.δ-dicarbonsäure, a-Acetyl-adipinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chlor-buttersäure-äthylester und Kalium-Acetessigester (FICHTER, GULLY, *B.* 30, 2047). — Kp_{12}: 160°. — Wird von Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer, durch HCl neutral erhaltener Lösung zu a-[a-Oxyäthyl]-adipinsäure reduziert. Gibt bei der Ketonspaltung δ-Acetyl-n-valeriansäure, bei der Säurespaltung Adipinsäure und Essigsäure.

5. ***Äthylonhexandisäure, β-Acetyl-butan-a.δ-dicarbonsäure, β-Acetyl-adipinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Acetyl-butan-a.β.δ-tricarbonsäure-triäthylester durch Kochen mit starker Salzsäure (SIMONSEN, *Soc.* 91, 189). — Platten (aus Äther). F: 102°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Äther, Benzol und Chloroform. — $Ag_2C_8H_{10}O_5$. Krystalle (aus Wasser).

Semicarbazon $C_9H_{15}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Acetyl-adipinsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (SIMONSEN, *Soc.* 91, 189). — Krystallisiert mit 1 H_2O aus heißem Wasser. F: 89—90°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

β-Acetyl-adipinsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch 2-tägiges Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (SIMONSEN, *Soc.* 91, 189). — Öl. Kp_{18}: 179°. Unlöslich in Wasser.

6. ***3-Methyl-2-methylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-methyl-pentan-a.a-dicarbonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dihydrolutidon-dicarbonsäureester $\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad CH_3 \cdot \overset{\|}{C} \quad\quad NH — CO \end{array}$ (Syst. No. 3368) mit 20%iger Salzsäure auf 110—115° oder mit 8%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, BRUNS-

WIG, *B.* 35, 2181). — Ölig. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120° unter Bildung von 3-Methyl-hexanon-(5)-säure-(1). — $Ag_2C_8H_{10}O_5$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte alkoholische Lösung der Säure (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* 35, 2181). — Siedet unter 15 mm Druck bei 150—170° (nicht ohne Zers.), im Vakuum des grünen Kathodenlichts bei ca. 100°.

7. ***2-Methyl-3-methylsäure-hexanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-hexan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-propionyl-bernsteinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und Propionylessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 824). — Kp_{16}: 153°. — Liefert beim Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure β-Propionyl-isobuttersäure. Wird in verdünnter alkoholischer Lösung durch Nitroprussidnatrium und NaOH rot gefärbt.

8. ***5-Methyl-2-methylsäure-hexanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-δ-methyl-pentan-α.α-dicarbonsäure, Isovalerylmalonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Isovalerylmalonsäure-methylester-nitril, Isovalerylcyanessigsäure-methylester $C_9H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt 41,1 g Cyanessigsäuremethylester mit der Lösung von 9,54 g Natrium und fügt 50 ccm Isovalerylchlorid, verdünnt mit 200 ccm trocknem Äther, hinzu (KLOBB, *A. ch.* [7] 10, 157). — Nadeln und Prismen, zuweilen auch Tafeln (aus Äther). F: 41—42°. Kp_{100}: 171—172°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Greift in alkoholischer Lösung Metalle an unter Entwicklung von Wasserstoff. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — Wird durch längeres Kochen mit konz. Kalilauge zerlegt in Isovaleriansäure, Essigsäure, CO_2 und NH_3. Bei sehr langem Kochen mit Wasser entsteht eine kleine Menge einer bei 133° bis 134° schmelzenden Verbindung $C_{14}H_{22}O_2N_2$, die aus Alkohol in Tafeln und Nadeln krystallisiert. — $NaC_9H_{12}O_3N + 2H_2O$. Nadeln oder kurze Prismen Sehr leicht löslich in Wasser und in siedendem Alkohol. Wird wasserfrei bei 105°. — $AgC_9H_{12}O_3N$. Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). — $Ca(C_9H_{12}O_3N)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ba(C_9H_{12}O_3N)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Isovalerylmalonsäure-äthylester-nitril, Isovalerylcyanessigsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KLOBB, *A. ch.* [7] 10, 147). — Nadeln, Prismen oder auch Tafeln. F: 21°. Kp_{21}: 138—140°; Kp_{31}: 144—148°; Kp: 235° (Zers.). D^{24}: 1,030. Kräftige Säure; die alkoholische Lösung löst Metalle. — $Cu(C_{10}H_{14}O_3N)_2$. Grüne Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 110—115° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Mg(C_{10}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Fe(C_{10}H_{14}O_3N)_2$. Kleine grüne Prismen, erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Eisenfeilspänen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

9. ***5-Methyl-2-methylsäure-hexanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-δ-methyl-pentan-α.α-dicarbonsäure, [β-Oxo-isoamyl]-malonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

[γ-Chlor-β-oximino-isoamyl]-malonsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5NCl = (CH_3)_2CCl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandlung von [γ.γ-Dimethoallyl]-malonsäurediäthylester mit Amylnitritlösung und rauchender Salzsäure unter Kühlung oder mit Nitrosylchlorid (IPATJEW, Ж. 30, 391; 31, 437; *C.* 1898 II, 660; 1899 II 176; *J. pr.* [2] 61, 126). — Farblose Prismen. F: 85—87°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol. — Wird die Verbindung mit Salzsäure einige Minuten erhitzt, so reduziert die Flüssigkeit FEHLINGsche Lösung.

10. ***3-Methyl-3-methylsäure-hexanon-(2)-säure-(6), δ-Oxo-γ-methyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α-acetyl-glutarsäure*** $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Methylacetessigsäureäthylester und β-Jod-propionsäure-äthylester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 133). — Kp: 280—281°. $D^{20}_{7,5}$: 1,043. — Zerfällt mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge in Essigsäure und α-Methyl-glutarsäure.

11. ***3-Methyl-3-methylsäure-hexanon-(4)-säure-(6). β-Oxo-γ-methyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester-nitril, α-Methyl-α-äthyl-γ-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C(OH):CH \cdot CN$. *B.*

Aus γ-Brom-α-methyl-α-äthyl-acetessigester in absolutem Äther und Kaliumcyanid beim Erwärmen (LAWRENCE, *Soc.* 75, 422). — Kp_{35}: 138°.

12. ***3.4-Dimethylsäure-hexanon-(2), β-Oxo-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, α-Äthyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus der Lactonsäure $HO_2C\cdot C<^{C(CH_3)\cdot O}_{CH(C_2H_5)}>CO$ (Syst. No. 2619) und Barytwasser in der Kälte (FITTIG, YOUNG, *A.* 216, 48; SPRANKLING, *Soc.* 71, 1160). — $Ag_2C_8H_{10}O_5$. Körniger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 60° (F., Y.). — $BaC_8H_{10}O_5$. Sehr unbeständig (SPR.).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natracetessigester und α-Brom-buttersäure-äthylester (CLOWES, *B.* 8, 1208; BISCHOFF, *B.* 29, 979). — *Darst.* In die Lösung von 12 g Natrium in 120 g absolutem Alkohol trägt man nach dem Erkalten 68 g Acetessigester und dann unter Schütteln allmählich 102 g α-Brom-buttersäure-äthylester ein; man erhitzt bis das Gemenge neutral reagiert, destilliert den Alkohol ab, wäscht den Rückstand, trocknet und fraktioniert bei 60—80 mm Druck (THORNE, *Soc.* 39, 337). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 262° (CL.), 263° (TH.). D_{15}^{15}: 1,064 (TH.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (TH.). — Spaltet sich bei der Destillation teilweise in Alkohol und den Ester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C<^{C(CH_3)\cdot O}_{CH(C_2H_5)}>CO$ (Syst. No. 2619) (FITTIG, YOUNG, *A.* 216, 46; SPRANKLING, *Soc.* 71, 1160). Wird von Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung bei zeitweiser Abstumpfung der alkalischen Lösung durch HCl zu γ-Methyl-α-äthyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) reduziert (FICHTER, OBLADEN, *B.* 42, 4704). Wird von starker wäßr. Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Äthylbernsteinsäure zerlegt, während eine schwächere Lauge (oder alkoholisches Kali) hauptsächlich Spaltung in α-Äthyl-lävulinsäure, Alkohol und Kohlendoxyd bewirkt (TH.). Die letztere Spaltung wird besser durch 2-tägiges Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Tl. konz. Säure + 2 Tle. Wasser) bewirkt (F., Y.).

13. ***3-Äthyl-3-methylsäure-pentanon-(2)-säure-(1), α-Oxo-β-äthyl-butan-α.β-dicarbonsäure, Diäthyl-oxalessigsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt ein Gemisch von α-Brom-diäthylessigester und Oxalester mit Magnesium in Äther (RASSOW, BAUER, *B.* 41, 965; *J. pr.* [2] 80, 101). — Öl. Kp_{12}: 134—136°.

14. ***3-Äthyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1). γ-Oxo-β-äthyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Äthyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Natrium-Acetylbernsteinsäurediäthylester in Benzol mit Äthyljodid (HUGGENBERG, *A.* 192, 146). — Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 263—265°. — Zerfällt beim Kochen mit konz. alkoholischem Kali in Äthylbernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol.

15. ***2.2.4-Trimethyl-pentanon-(3)-disäure, γ-Oxo-β-methyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, α.α.α'-Trimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α.α-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylesters und Methyljodid (PERKIN, SMITH, *Soc.* 83, 775); vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, PISSARSHEWSKI, HERSCHKOWITSCH, Ж. 27, 329; *A.* 289, 54). Durch 3-stündiges Kochen von 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol (SCHROETER, STASSEN, *B.* 40, 1609). — Öl. Kp_{12}: 132—133° (SCH., ST.); Kp_{100}: 195—197° (PER., SM.). — Wird durch Natriumamalgam zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren β-Oxy-α.α.α'-trimethyl-glutarsäuren reduziert (PER., SM.).

16. ***2.4-Dimethyl-2-methylsäure-pentanon-(3)-säure-(1), γ-Oxo-δ-methyl-pentan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-isobutyryl-malonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, α-Isobutyryl-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α.γ.γ-trimethyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (s. u.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1756). — Flüssig. Kp: 240°.

Imid des Äthylester-nitrils, β-Imino-α.γ.γ-trimethyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α.α.α'-tri-

methyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Sodalösung (B., R., T., *Soc.* **85**, 1755). — Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 135°. — Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in α-Isobutyryl-α-cyan-propionsäure-äthylester (S. 815) verwandelt.

17. ***2.3-Dimethyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-γ-methyl-pentan-βγ-dicarbonsäure, α.α'-Dimethyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester und Methyljodid in Benzol (Hardtmuth, *A.* **192**, 142). — Kp: 270—272°. $D^{11}_{11,5}$: 1,057. — Beim Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge entstehen Essigsäure und α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure.

7. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_5$.

1. ***Nonanon-(5)-disäure, δ-Oxo-heptan-α.η-dicarbonsäure, δ-Oxo-azelainsäure, δ-Keto-azelainsäure, Aceton-di-β-propionsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Tetraäthylesters der 4.6-Dimethylsäure-nonanon-(5)-disäure mit rauchender Salzsäure und etwas Wasser (v. Pechmann, Sidgwick, *B.* **37**, 3817). — Scheint in zwei Formen aufzutreten: a) Krusten (aus Wasser), F: 101—102°, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, heißem Chloroform, weniger in kaltem Chloroform; b) Blätter (aus Wasser), F: 108—109°, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, auch in Chloroform viel weniger löslich als die niedriger schmelzende Form. Im chemischen Verhalten sind beide Formen identisch. — Beim Destillieren von Aceton-di-β-propionsäure unter ca. 200 mm Druck entsteht die Säure $H_2C<\substack{CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO}>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1309). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam ensteht δ-Oxy-azelainsäure.

Aceton-di-β-propionsäure-Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 176—177°, rasch erhitzt bei 180—181° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in der Wärme, schwer in Äther (v. P., S., *B.* **37**, 3820).

Aceton-di-β-propionsäure-dimethylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Aceton-di-β-propionsäure und Methylalkohol durch HCl (v. P., S., *B.* **37**, 3819). — Blätter (aus Ligroin bei 0°). F: 30—31°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin und Wasser. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Kochen.

2. ***3-Äthylsäure-heptanon-(4)-säure-(1), β-Butyryl-glutarsäure*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) durch Kochen mit Wasser (Fittig, Guthrie, *A.* **314**, 43). — *Darst.* Man bereitet aus dem Anhydrid durch Kochen mit Kalkwasser das Calciumsalz und zerlegt dieses mit Salzsäure (F., G.). — Monokline Säulen oder Tafeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 88° unter Abspaltung von Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, ziemlich in Äther, Chloroform, sehr wenig in kaltem Benzol. — Ist beim Aufbewahren, wie beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure beständig, geht aber beim Erhitzen in das Anhydrid (s. u.) über. — $Ag_2C_9H_{12}O_5$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $CaC_9H_{12}O_5 + 2^1/_2H_2O$. Flocken. Sehr wenig löslich in Wasser. — $BaC_9H_{12}O_5 + 2H_2O$. Krystalle.

Anhydrid $C_9H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH<\substack{CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO}>O$ oder wahrscheinlicher $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C<\substack{O \cdot CO \cdot CH_2 \\ O \cdot CO \cdot CH_2}>CH$ (Dilacton der β-[α.α-Dioxy-butyl]-glutarsäure). *B.* Beim Erhitzen von tricarballylsaurem Natrium mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Buttersäureanhydrid auf 120—130° (Fittig, Guthrie, *B.* **30**, 2145; *A.* **314**, 41). — F: 55°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, weniger in Äther und Wasser, unlöslich in Ligroin.

3. ***4-Äthylon-heptandisäure, γ-Acetyl-pentan-α.ε-dicarbonsäure, γ-Acetyl-pimelinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Zersetzung von γ-Acetyl-pentan-α.γ.ε-tricarbonsäure-triäthylester mittels siedender Salzsäure (Perkin, Simonsen, *Soc.* **91**, 1741). — Sirup.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus γ-Acetyl-pimelinsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (P., S., *Soc.* **91**, 1741). Tafeln (aus heißem Wasser). F: 177°.

γ-Acetyl-pimelinsäure-diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ-Acetyl-pimelinsäure und Alkohol bei Gegenwart von HCl (P., S., *Soc.* **91**, 1741).

— Öl. Kp_{14}: 186—192°. — Methylmagnesiumjodid erzeugt die Verbindung $O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CO\cdot CH_2—CH_2$ (Syst. No. 2619).

4. ***2.6-Dimethyl-heptanon-(4)-disäure, δ-Oxo-heptan-β.ζ-dicarbonsäure, γ-Oxo-α.α'-dimethyl-pimelinsäure, γ-Keto-α.α'-dimethyl-pimelinsäure, Aceton-di-α-propionsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Anhydrid $C_9H_{12}O_4 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\\CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>O$ oder wahrscheinlicher $\begin{matrix}OC\cdot O——\\CH_3\cdot CH\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}—O\cdot CO\\CH_2\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ (Dilacton der γ.γ-Dioxy-α.α'-dimethyl-pimelinsäure). *B.* Beim Erhitzen des Anhydrids der Säure $OC[CH:C(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ (S. 830) mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung (DOEBNER, *B.* **31**, 686). — Schweißartig riechendes Öl.

Anhydrid der α.β.α'.β'-Tetrabrom-γ-oxo-α.α'-dimethyl-pimelinsäure $C_9H_8O_4Br_4 = OC<\begin{matrix}CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO\\CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>O$ oder $\begin{matrix}OC———O\\CH_3\cdot CBr\cdot CHBr\end{matrix}>C<\begin{matrix}O——CO\\CHBr\cdot CBr\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei 5-stündigem Erhitzen des Anhydrids der Säure $OC[CH:C(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ mit Brom und Chloroform im geschlossenen Rohr auf 110° (DOEBNER, *B.* **31**, 686). — Krystalle. F: 178°.

5. ***4-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(6)-säure-(1) (?), ε-Oxo-γ-methyl-hexan-α.β-dicarbonsäure (?)*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus der Säure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 1397) (welche aus „D-Tetrahydroxylylsäure" [Syst. No. 894] mit $KMnO_4$ entsteht) durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1389). — Farblose Platten (aus wenig Wasser). Schmilzt bei 167° nach vorherigem Erweichen.

6. ***3.5-Dimethylsäure-heptanon-(2), β-Oxo-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, α-Äthyl-α'-acetyl-glutarsäure*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-acrylsäure-äthylester und Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur neben α-Äthyl-glutarsäure-diäthylester (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 767). — Kp_{10}: 150°. — Liefert beim Verseifen mit verdünnter Salzsäure 3-Methylsäure-heptanon-(6).

7. ***3.5-Dimethylsäure-heptanon-(4), δ-Oxo-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 100 g Aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester mit einer Lösung von 11,5 g Natrium in 230 g Alkohol und 80 g Äthyljodid bis zur neutralen Reaktion und kocht das Produkt nochmals mit derselben Menge von Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat; man läßt den so erhaltenen Diäthylester 1—2 Tage lang mit alkoh. Kali stehen (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 178, 181). — Nadeln. F: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von CO_2.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die freie Säure (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 178). — Flüssig. Kp_{130}: ca. 216° (D., v. P.). — Wird von PCl_5 leicht angegriffen (PETRENKO-KRITSCHENKO, PISSARSHEWSKI, HERSCHKOWITSCH, Ж. **27**, 330; *A.* **289**, 55) unter Bildung von Chlordiäthylglutaconsäureester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CCl:C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **14** I, 570).

8. ***2-Methyl-4-äthylsäure-hexanon-(3)-säure-(6), β-Isobutyryl-glutarsäure*** $C_9H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Anhydrides (s. u.) mit Basen (FITTIG, GUTHRIE, *A.* **314**, 55). — Monoklin-prismatische (F., G.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 522) Krystalle (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 99—100° unter Verlust von Wasser. Ziemlich löslich in Wasser, Äther, Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff. — $Ag_2C_9H_{12}O_5$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $CaC_9H_{12}O_5$. — $CaC_9H_{12}O_5 + 3H_2O$. — $BaC_9H_{12}O_5 + 2H_2O$.

Anhydrid $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{matrix}>O$ oder wahrscheinlicher $(CH_3)_2CH\cdot C<\begin{matrix}O\cdot CO\cdot CH_2\\O\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH$ (Dilacton der β-[α.α-Dioxy-isobutyl]-glutarsäure). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. tricarballylsaurem Natrium und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Isobuttersäureanhydrid bei 125° (FITTIG, GUTHRIE, *A.* **314**, 53). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 89—90°. Leicht

löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff. — Die kalt bereitete wäßr. Lösung reagiert neutral, nimmt aber nach längerem Stehen oder kurzem Erwärmen saure Reaktion an infolge Bildung von β-Isobutyryl-glutarsäure.

9. ***3-Äthyl-3-methylsäure-hexanon-(4)-säure-(6), β-Oxo-γ-äthyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α.α-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Destillieren des α.α-Diäthyl-α'.β-dioxo-adipinsäure-diäthylesters (CONRAD, *B.* **33**, 3438). — Öl. Kp: 275—285°.

α.α-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-äthylester-nitril, α.α-Diäthyl-γ-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_3N = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $NC\cdot CH{:}C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Brom-α.α-diäthyl-acetessigester in Äther mit Kaliumcyanid (LAWRENCE, *Soc.* **75**, 423). — Kp_{75}: 158°.

10. ***4-Äthyl-3-methylsäure-hexanon-(2)-säure-(6), δ-Oxo-β-äthyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, β-Äthyl-α-acetyl-glutarsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Äthyl-α-acetyl-glutarsäure-äthylester-nitril, β-Äthyl-α-acetyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus der Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ durch Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,12) (GUARESCHI, *C.* **1907 I**, 332). — F: 92—94°.

11. ***3.3-Dimethyl-2-methylsäure-hexanon-(5)-säure-(1) (?), δ-Oxo-β.β-dimethyl-pentan-α.α-dicarbonsäure (?)*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (?). *B.* Aus dem Anhydrid $C_9H_{12}O_4$ (s. u.) durch Erwärmen mit Natronlauge, Ansäuern und Ausäthern (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 16). — Schmilzt gegen 96°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Benzol. — Beständig gegen Permanganat. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid über. — $Ag_2C_9H_{12}O_5$. Krystallinisch.

Anhydrid $C_9H_{12}O_4 = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup O - - CO\diagdown \\ -CH_2\cdot C(CH_3)_2- \\ \diagdown O - - CO\diagup\end{matrix}CH$ (?). *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Mesityloxyd oder von Phoron auf Natriummalonester (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 16). Aus der zugehörigen Säure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen mit Essigsäureanhydrid (V., G.). — Prismen (aus siedendem Alkohol oder Wasser). F: 135°. — Löst sich allmählich in warmer Natronlauge unter Übergang in die Säure.

12. ***2-Methyl-3.4-dimethylsäure-hexanon-(5), β-Oxo-ε-methyl-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, α-Isopropyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäureester und Natracetessigester (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1163). — Wurde nicht rein erhalten.

13. ***3-Methyl-3.4-dimethylsäure-hexanon-(2), β-Oxo-γ-methyl-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-äthyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CO\cdot CH_3)(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CO\cdot CH_3)(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Äthyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Methyljodid (FITTIG, YOUNG, *A.* **216**, 43). Aus Natrium-Methylacetessigester und α-Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 979). — Kp: 275—280° (B.). — Durch Zersetzung mit siedender Salzsäure und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Natriumamalgam entsteht β.γ-Dimethyl-α-äthyl-butyrolacton (Syst. No. 2459) (F., Y.).

14. ***2-Methyl-3-äthyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-γ-äthyl-pentan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-äthyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Äthylacetessigsäureester und α-Brom-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **29**, 979). — Kp: 270—275°.

15. ***2.2.3-Trimethyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-β.γ-dimethyl-pentan-β.γ-dicarbonsäure, Trimethyl-acetyl-bernsteinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Mononitril, $\alpha.\alpha.\beta$-Trimethyl-β-cyan-lävulinsäure $C_9H_{13}O_3N = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 10-stündigem Kochen von $\alpha.\alpha$-Dimethyl-β-cyan-buttersäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67°. Kp_{200}: 240°. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure rasch in Essigsäure und $\alpha.\alpha$-Dimethyl-β-cyan-buttersäure zerlegt.

16. ***2.2.4.4-Tetramethyl-pentanon-(3)-disäure, γ-Oxo-β.δ-dimethyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, Tetramethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Zink auf α-Brom-isobuttersäureester und Kohlensäureester, neben anderen Produkten (SHDANOWITSCH, Ж. **40**, 1363; *C.* **1909** I, 519). — Kp_{30}: 145—151° (SH.); Kp_{25}: 146—152° (PETRENKO-KRITSCHENKO, PISSARSHEWSKI, HERSCHKOWITSCH, Ж. **27**, 331; *A.* **289**, 56). — Wird von PCl_5 auch bei 200° nicht verändert (PE.-KR., PI., H.).

8. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. ***5-Äthyl-2-methylsäure-heptanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-δ-äthyl-hexan-α.α-dicarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = (C_2H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

δ-Chlor-γ-oximino-δ-äthyl-hexan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5NCl = (C_2H_5)_2CCl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus [Diäthylallyl]-malonsäureester (Bd. II, S. 800, Z. 3 v. o.) und NOCl (IPATJEW, Ж. **31**, 438; *C.* **1899** II, 176). — Prismen (aus Essigester). F: 94—96°.

2. ***3-Methylsäure-4-äthylsäure-heptanon-(2), δ-Oxo-β-propyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, β-Propyl-α-acetyl-glutarsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester-nitril, β-Propyl-γ-acetyl-γ-carbäthoxy-butyronitril $C_{12}H_{19}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CN$ (S. 859) mit Salzsäure (D: 1,12) (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 332). — Nadeln (aus Wasser). F: 125—126°. — Reduziert Kaliumpermanganat.

3. ***2-Methyl-4.5-dimethylsäure-heptanon-(6), β-Oxo-ζ-methyl-heptan-γ.δ-dicarbonsäure, α-Isobutyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen (bis zu neutraler Reaktion) von 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobutylessigsäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. Natracetessigester und absol. Alkohol (AUWERS, *A.* **292**, 239; BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 49). — Öl. Kp_{25}: 160° (B., P.); Kp_{20}: 161—163° (A.). — Gibt bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure Isobutylbernsteinsäure, mit konz. Salzsäure hauptsächlich α-Isobutyl-lävulinsäure (B., P.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine bei 178—179° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (s. u.) (A.).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$. *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen von 1 Tl. rohem α-Isobutyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit 3—4 Volum konz. Schwefelsäure in der Winterkälte (AUWERS, *A.* **292**, 239); man trägt das Produkt langsam unter Kühlung in 3—4 Volum Wasser ein und läßt 1 Tag unter Umschütteln stehen. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 178—179°. Leicht löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Ammoniak und Soda. — Wird durch Alkalien in eine isomere Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (s. u.) übergeführt. Mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht eine bei 172° schmelzende, stickstoffhaltige Verbindung.

Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (F: 178—179°) (s. o.) in eiskalter Kalilauge (AUWERS, *A.* **292**, 242); man fällt durch Salzsäure. — Krystalle (aus Benzol). F: 141°. Löslich in Soda. — Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird bei längerem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nicht verändert.

4. ***4.4-Dimethyl-3-methylsäure-heptanon-(2)-säure-(7), ε-Oxo-γ.γ-dimethyl-hexan-α.δ-dicarbonsäure, β.β-Dimethyl-α-acetyl-adipinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch vorsichtige Oxydation von Dioxy-dihydrocyclogeraniumsäure-äthylester (Syst. No. 1100) oder auch von Ketooxy-dihydrocyclogeraniumsäure-äthylester (Syst. No. 1397) (TIEMANN, *B.* **33**, 3717). — Liefert bei der Einw. kochender Kalilauge Isogeronsäure (S. 716).

Semicarbazon des Monoäthylesters $C_{13}H_{23}O_5N_3 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 157° (T., *B.* **33**, 3718).

5. ***2-Methyl-3-äthylon-3-methylsäure-hexan-säure-(1), γ-Acetyl-hexan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-propyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Propylacetessigester und α-Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 979). — Kp: 270—275°.

6. ***3.3-Dimethyl-4-äthylsäure-hexanon-(2)-säure-(6), Isooxycamphersäure, „Isoketocamphersäure"*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. auch WAGNER, SLAWINSKI, *B.* **32**, 2080. — *B.* Durch Oxydation von α-Campholensäure (Syst. No. 894) mit der theoretischen Menge Chromsäuregemisch (THIEL, *B.* **26**, 924). Entsteht neben Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835) und anderen Produkten bei der Oxydation von l-Pinonsäure (Syst. No. 1284) mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1347; TI., *B.* **29**, 3024). Bei allmählichem Eintragen, anfangs unter Kühlung, von 1 Tl. Chromsäure und Schwefelsäure, gelöst in 10 Tln. Wasser, in die Lösung von 1 Tl. Dioxydihydro-α-campholensäure (Syst. No. 1100) in 5 Tln. Wasser (TI., *B.* **29**, 3017). — Prismen (aus Wasser); Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 129—130,5° (TH.). Inaktiv (TI., *B.* **29**, 3017). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (TI., *B.* **29**, 3017). — Wird von Chromsäuregemisch zu Isocamphoronsäure oxydiert (TH., *B.* **26**, 925). Zerfällt mit Brom und Natronlauge in CBr_4 und Isocamphoronsäure (TI., S., *B.* **28**, 1348). — $BaC_{10}H_{14}O_5 + H_2O$. Krystallmasse (TH., *B.* **26**, 925).

Oxim $C_{10}H_{17}O_5N$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 185—186° (TI., *B.* **29**, 3017).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_5N_3$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Prismen (aus Wasser). F: 187° (TI., *B.* **29**, 3018).

7. ***3-Äthyl-3.4-dimethylsäure-hexanon-(2), β-Oxo-γ-äthyl-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, α.α'-Diäthyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Äthylacetessigester und α-Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 979). — Kp: 280—285°.

8. ***2-Methyl-3-methoäthyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-γ-isopropyl-pentan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-isopropyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $(CH_3)_2CH \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_5$ = $(CH_3)_2CH \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Isopropylacetessigester und α-Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 270—275°.

9. ***2.2.3-Trimethyl-3-äthylon-pentandisäure, β.γ-Dimethyl-β-acetyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α.α.β-Trimethyl-β-acetyl-glutarsäure*** $C_{10}H_{16}O_5$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) durch Kochen mit Alkali und nachfolgendes Ansäuern (FITTIG, SALOMON, *A.* **314**, 92). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt zwischen 125° und 140° unter Verlust von Wasser. Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Geht beim Erhitzen auf 115° in das Anhydrid über. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_5$. — $CaC_{10}H_{14}O_5 + 2H_2O$. — $BaC_{10}H_{14}O_5 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln aus Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$, wahrscheinlich $OC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O —— C(CH_3) —— O \diagdown}{\diagdown CH_2 — C(CH_3) — C(CH_3)_2 \diagup}CO$ (Dilacton der α.α.β-Trimethyl-β-[α.α-dioxy-äthyl]-glutarsäure). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. camphoronsaurem Natrium (Bd. II, S. 837) und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bei 125—130°; Ausbeute 3% der Theorie (F., S., *A.* **314**, 89). — Nadeln (aus Chloroform). F: 147,5—148°. Sublimierbar. Schwer löslich in Benzol, Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin. — Löst sich unverändert in Wasser von 60—70°. Beim Kochen mit Wasser wird Trimethylacetyl-glutarsäure (s. o.) gebildet.

9. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_5$.

1. ***3-Methylsäure-decanon-(5)-säure-(1) (?), Oxoheptyl-bernsteinsäure (?)*** $C_{11}H_{18}O_5$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?) *B.* Neben Hexylisaconsäure $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot CH : C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ / O —— CO (Syst. No. 2619) beim Stehen von Bromhexylisoparacon-

säure $\underset{\text{O}\text{———————}\text{CO}}{CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2619) mit Natronlauge (FITTIG, STUBER, *A.* 305, 13). — Warzenähnliche Aggregate (aus Wasser). F: 99—99,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Benzol. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht in kleiner Menge eine einbasische Säure $C_{11}H_{18}O_4$ (F: 72—72,5°). — $CaC_{11}H_{16}O_5$. Körnig. Fast unlöslich in Wasser. — $BaC_{11}H_{16}O_5 + H_2O$. Körniger Niederschlag.

2. ***2-Methyl-3-methylsäure-nonanon-(4)-säure-(1), δ-Oxo-nonan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-n-capronyl-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus n-Capronyl-essigsäureäthylester und α-Brom-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 1101). — Kp_{24}: 187°. — Liefert beim Verseifen mittels 30%iger siedender Kalilauge β-n-Capronyl-isobuttersäure (S. 718).

3. ***2-Methyl-4-methylsäure-nonanon-(5)-säure-(1). ε-Oxo-nonan-β.δ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-n-valeryl-glutarsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus n-Valeryl-essigsäureäthylester (S. 697) und Methacrylsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 1103). — Kp_{12}: 185°. Läßt sich durch Verseifen mit siedender 30%iger Kalilauge und darauffolgende Reduktion des Reaktionsproduktes mit Natriumamalgam in α-Methyl-δ-butyl-valerolacton überführen (Syst. No. 2459).

4. ***3-Äthyl-3.5-dimethylsäure-heptanon-(4), δ-Oxo-γ-äthyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, α.α.α'-Triäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat und Äthyljodid (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* 261, 179). — Flüssig. Kp_{130}: 223—224°.

5. ***4-Äthylon-3.4-dimethylsäure-heptan, β-Oxo-γ-propyl-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, α-Äthyl-α'-propyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Propylacetessigester und α-Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 979). — Kp: 275—280°.

6. ***2.2.6.6-Tetramethyl-heptanon-(4)-disäure, δ-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan-β.ζ-dicarbonsäure, γ-Keto-α.α.α'.α'-tetramethyl-pimelinsäure, Phoronsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* 247, 109; A., *B.* 26, 828; A., WALTER, *A.* 368, 95. — *B.* Das Anhydrodiamid $C_{11}H_{18}O_2N_2$ (S. 822) entsteht neben anderen Produkten, wenn man Aceton mit HCl sättigt, die Lösung 10—12 Tage stehen läßt und das mit Sodalösung gewaschene Reaktionsprodukt mit einer Lösung von Kaliumcyanid in 75—80%igem Alkohol kocht; man läßt erkalten, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert den mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschenen Filterrückstand aus Alkohol um (PINNER, *B.* 14, 1072, 1077). Das Anhydrodiamid entsteht ferner, wenn man krystallisiertes Phoron mit trocknem HCl behandelt und das Reaktionsprodukt mit Cyankalium und Alkohol kocht (A., *B.* 26, 827), sowie beim Erwärmen von Phoron mit überschüssigem Kaliumcyanid in alkoh. Lösung (LAPWORTH, *Soc.* 83, 999, 1003). Man verseift das Anhydrodiamid durch Kochen mit rauchender Salzsäure, dampft die Lösung ab, löst den Rückstand in warmer Natronlauge und säuert an (P., *B.* 14, 1078). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 184° (P., *B.* 14, 1078). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (P., *B.* 14, 1078). — Wird in stark alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat zu Dimethylmalonsäure oxydiert (P., *B.* 15, 585; vgl. A., *B.* 26, 828). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 90° Dimethylmalonsäure und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (A., *B.* 26, 828; A., WALTER, *A.* 368, 97).

$KC_{11}H_{17}O_5 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (P., *B.* 14, 1078). — $Ag_2C_{11}H_{16}O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (P., *B.* 14, 1079). — $CaC_{11}H_{16}O_5 + 3H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (P., *B.* 14, 1078).

Anhydrid $C_{11}H_{16}O_4$, wahrscheinlich $\underset{\text{OC———O}\quad\text{O—}\quad\text{CO}}{(CH_3)_2C—CH_2\cdot C—CH_2\cdot C(CH_3)_2}$ (Dilacton der γ.γ-Dioxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-pimelinsäure; vgl. ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* 247, 110).

— *B.* Beim Erhitzen der Phoronsäure auf etwa 190° (P., *B.* **14**, 1079). Bei etwa 48-stündigem Erwärmen des Anhydrodiamids (S. 822) mit konz. Salzsäure auf 80—100° (P.). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). F: 132° (A., *B.* **26**, 828), 138° (P.). Destilliert fast unzersetzt (P.). Schwer löslich in heißem Wasser (P.). Löst sich in Alkalien unter Bildung von phoronsauren Salzen (PINNER; A., WALTER, *A.* **368**, 97).

Phoronsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des neutralen phoronsauren Kaliums mit Äthylbromid auf 100° (P., *B.* **14**, 1079). Aus dem Anhydrid der Phoronsäure und Alkohol mittels konz. Schwefelsäure bei etwa 100° (P.). — Prismen. F: 125°. Leicht löslich in Alkohol.

Phoronsäure-imid $C_{11}H_{17}O_3N = C_{11}H_{16}O_3(NH)$. *B.* Aus dem Anhydrid der Phoronsäure durch alkoholisches Ammoniak in der Kälte (P., *B.* 14, 1080). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Schwer löslich in Alkohol.

Phoronsäure-anhydrodiamid $C_{11}H_{18}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ CO—NH \quad NH—CO \end{matrix}$ (?) [Dilactam der γ.γ-Dioxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-pimelinsäure(?) (vgl. ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* **247**, 110). *B.* s. S. 821 bei Phoronsäure. — Blättchen (aus Alkohol) (PINNER, *B.* 14, 1077). Schmilzt oberhalb 320°; sublimiert unter einiger Zersetzung (P.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und in Äther (P.). — Wird von Kalilauge nicht angegriffen (P.). Löst sich in erwärmter rauchender Salzsäure; aus der Lösung krystallisiert ein Chlorwasserstoff-Additionsprodukt in großen Prismen (P.). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Phoronsäure bezw. das Anhydrid dieser Säure (P.).

7. ***2-Methyl-4-methylsäure-4-methoäthylsäure-hexanon-(5), 2.5-Dimethyl-3-äthylon-3-methylsäure-hexansäure-(1), α-Methyl-α'-isobutyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Isobutylacetessigester und α-Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 250—255°.

8. ***3-Methoäthyl-3.4-dimethylsäure-hexanon-(2), α-Äthyl-α'-isopropyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-Isopropylacetessigsäureester und α-Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**. 981). — Kp: 270—275°.

10. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_5$.

1. ***2-Methyl-5-methylsäure-5-methoäthylsäure-heptanon-(6), 2.6-Dimethyl-3-äthylon-3-methylsäure-heptansäure-(1), α-Methyl-α'-isoamyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Isoamylacetessigester und α-Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 295—300°.

2. ***2-Methyl-4-äthylon-4.5-dimethylsäure-heptan, α-Äthyl-α'-isobutyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_5 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-Isobutylacetessigester und α-Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 280—285°.

11. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{22}O_5$.

1. ***3.3.7.7-Tetramethyl-nonanon-(5)-disäure, δ-Oxo-β.β.ζ.ζ-tetramethyl-heptan-α.η-dicarbonsäure, δ-Keto-β.β.β'.β'-tetramethyl-azelainsäure, Phorondiessigsäure*** $C_{13}H_{22}O_5 = OC[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Man setzt 2 Mol.-Gew. Natriummalonester mit 1 Mol.-Gew. Phoron in siedendem Äther um, destilliert nach beendigter Reaktion das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit Wasser und Alkohol auf und läßt die Lösung mit konz. Natronlauge 14 Tage stehen (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 9). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform

und Benzol. Gibt mit Permanganat *α α*-Dimethyl-bernsteinsäure. — $Ag_2C_{13}H_{20}O_5$. Weißer Niederschlag. — $BaC_{13}H_{20}O_5 + 3H_2O$. Tafelförmige Prismen.

Anhydrid $C_{13}H_{20}O_4$, wahrscheinlich
$$\begin{array}{ccccc} (CH_3)_2C & — CH_2 — & C & — CH_2 — & C(CH_3)_2 \\ CH_2 — CO — O & & & O — OC — CH_2 & \end{array}$$
(Dilacton der *δ δ*-Dioxy-*β.β.β'.β'*-tetramethyl-azelainsäure). *B.* Man kocht Phorondiessigsäure mit Essigsäureanhydrid und fraktioniert die Flüssigkeit im Vakuum (V., G., *A.* **304**, 12). — Tafeln (aus Petroleumäther). F: 49°. Kp_{30}: 200—220°. Leicht löslich in Alkohol.

Phorondiessigsäure-oxim $C_{13}H_{23}O_5N = HO \cdot N{:}C[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Man kocht Phorondiessigsäure mit einer Lösung von Hydroxylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade (V., G., *A.* **304**, 12). — Prismen (aus Wasser). F: 141—143°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phorondiessigsäure-dimethylester $C_{15}H_{26}O_5 = OC[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Man kocht 14 g Phorondiessigsäure mit 75 ccm Methylalkohol und 7 ccm Schwefelsäure (V., G., *A.* **304**, 11). — Flüssig. Kp_{25}: 183—184°.

2. ***2-Methyl-5-äthylon-5.6-dimethylsäure-octan, α-Äthyl-α'-isoamyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Isoamylacetessigester und *α*-Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 981). — Kp: 295—300°.

3. ***3.5-Diäthyl-3.5-dimethylsäure-heptanon-(4), δ-Oxo-γ.ε-diäthyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, symm. Tetraäthylacetondicarbonsäure*** $C_{13}H_{22}O_5 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus *α.α'*-Diäthyl-aceton-*α.α'*-dicarbonsäure-diäthylester, Äthyljodid und Natriumäthylat; man verseift den Diäthylester mit alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 179). — Nädelchen. F: 70°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp_{130}: 231—232° (D., v. P.).

12. **Heptadecanon-(4)-disäure, *γ*-Oxo-pentadecan-*α.ο*-dicarbonsäure, *γ*-Keto-pentadecan-*ω.ω'*-dicarbonsäure** $C_{17}H_{30}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 561. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Chaulmoograsäure (Syst. No. 894) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (P., GORNALL, *Soc.* **85**, 860) oder in 90%iger Essigsäure (B., P., *Soc.* **91**, 573). — Platten (aus Äther). Nadeln (aus Essigester). F: 128° (P., G.; B., P.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Dodecan-*α.μ*-dicarbonsäure (B., P.). — $Ag_2C_{17}H_{28}O_5$ (P., G.).

Oxim $C_{17}H_{31}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Essigester). F: 83—84° (B., P., *Soc.* **91**, 573).

***γ*-Oxo-pentadecan-*α.ο*-dicarbonsäure-dimethylester** $C_{19}H_{34}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Platten (aus Methylalkohol). F: 66° (B., P., *Soc.* **91**, 573).

***γ*-Oxo-pentadecan-*α.ο*-dicarbonsäure-diäthylester** $C_{21}H_{38}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 53° (P., G., *Soc.* **85**, 861).

13. **3-Methyl-heptadecanon-(4)-disäure, *γ*-Oxo-*β*-methyl-pentadecan-*α.ο*-dicarbonsäure, *γ*-Keto-*β'*-methyl-pentadecan-*ω.ω'*-dicarbonsäure** $C_{18}H_{32}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift Bromdihydrochaulmoograsäureester (Syst. No. 893) mit alkoholischer Kalilauge und oxydiert das entstehende Säuregemisch mit Kaliumpermanganat (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 575). — Nadeln (aus Essigester). F: 126°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Liefert bei weiterer Oxydation hauptsächlich Dodecan-*α.μ*-dicarbonsäure.

Oxim $C_{18}H_{33}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Essigester). F: 67—68° (B., P., *Soc.* **91**, 576).

***γ*-Oxo-*β*-methyl-pentadecan-*α.ο*-dicarbonsäure-dimethylester** $C_{20}H_{36}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Platten (aus Methylalkohol). F: 64—65° (B., P., *Soc.* **91**, 575).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Oxoäthylendicarbonsäure, Ketendicarbonsäure $C_4H_2O_5$ = OC:C$(CO_2H)_2$.

Iminoäthylendicarbonsäuredinitril, aci-Form des Cyanoforms C_4HN_3 = HN:C:C$(CN)_2$ s. Bd. II, S. 812.

2. Pentenondisäure, Oxo-propylen-α.γ-dicarbonsäure, Oxoglutaconsäure $C_5H_4O_5$ = $HO_2C \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO_2H$.

Pentenoximdisäurediäthylester, Oximinoglutaconsäurediäthylester, Isonitrosoglutaconsäurediäthylester $C_9H_{13}O_5N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure) auf Glutaconsäureester in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (HENRICH, *B.* **32**, 670; *M.* **20**, 563). — Nädelchen. F: 81—83°. Reagiert stark sauer.

3. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_5$.

1. ***Hexantrion-(2.4.5)-säure-(1), α.γ.δ-Trioxo-pentan-α-carbonsäure, α.γ.δ-Trioxo-n-capronsäure, α.γ.δ-Triketo-n-capronsäure*** $C_6H_6O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

α.γ-Dioxo-δ-methyloximino-n-capronsäure $C_7H_9O_5N$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methyläther des Diacetyl-monoxims und Oxalsäurediäthylester in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (DIELS, STERN, *B.* **40**, 1625). — Nadeln (aus Aceton). F: 114° (Zers.). In der Wärme leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer in Benzol und Petroläther. — Gibt mit wäßr. Alkalien gelbe Salze.

α.γ-Dioxo-δ-methyloximino-n-capronsäure-äthylester $C_9H_{13}O_5N$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Methyläther des Diacetyl-monoxims und Oxalsäurediäthylester in Äther in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (DIELS, STERN, *B.* **40**, 1624). — Nadeln (aus Aceton). F: 88°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen, sehr leicht in warmem Aceton, Alkohol, Chloroform. Löslich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt mit $NaO \cdot C_2H_5$ ein anscheinend krystallinisches, gelbes Natriumsalz.

3.6.6-Trichlor-hexantrion-(2.4.5)-säure-(1), β.ε.ε-Trichlor-α.γ.δ-trioxo-n-capronsäure $C_6H_3O_5Cl_3$ = $CHCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2.5-Trichlorcyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1428) mit dem mehrfachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure; man kühlt nach einigen Minuten ab, versetzt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus (HANTZSCH, *B.* **21**, 2442). — Langsam krystallisierender Sirup. F: 112—114°; sehr leicht löslich (H., *B.* **21**, 2442). — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit in schwach sodaalkalischer Lösung β.β.ε.ε-Tetrachlor-α.γ.δ-trioxo-n-capronsäure-hydrat (s. u.); mit 2 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit entsteht Dichlorbrenztraubensäure (H., *B.* **22**, 2850, 2851). Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin (H., *B.* **21**, 2443). Mit salzsaurem 3.4-Diamino-toluol entsteht die Verbindung

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} N:C \cdot CHCl_2 \\ \quad\; \vdots \\ N:C \cdot CHCl \cdot CO \cdot CO_2H \end{cases}$$ (Syst. No. 3696) (H., *B.* **21**, 2443).

3.3.6.6-Tetrachlor-hexantrion-(2.4.5)-säure-(1)-hydrat, β.β.ε.ε-Tetrachlor-α.γ.δ-trioxo-n-capronsäure-hydrat $C_6H_4O_6Cl_4$ = $CHCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CO_2H + H_2O$ = $CHCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei eintägigem Stehen einer schwach sodaalkalischen Lösung von 1 Mol.-Gew. β.ε.ε-Trichlor-α.γ.δ-trioxo-n-capronsäure (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit; man säuert die Lösung an und schüttelt mit Äther aus (HANTZSCH, *B.* **22**, 2850). — Nädelchen (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 146° bis 147°. — Liefert mit Alkalien kein Chloroform. Mit Natriumhypochlorit entsteht Dichlorbrenztraubensäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

2. ***Hexen-(2)-on-(5)-disäure, δ-Oxo-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure, γ-Oxalcrotonsäure*** bezw. ***Hexadien-(2.4)-ol-(2)-disäure, α-Oxy-α.γ-butadien-α.δ-dicarbonsäure, α-Oxy-muconsäure*** $C_6H_6O_5$ = $HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C \cdot C(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumderivat ihres Diäthylesters (S. 825) durch Verseifung mit Natronlauge bei niedriger Temperatur (LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1279). — Gelbe krystallinische Masse. Schmilzt bei ca. 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Ameisensäure, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht Cumalin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 2619).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Crotonsäureäthylester und Oxalsäurediäthylester durch Einw. von wasserfreiem Natriumäthylat in Äther oder Toluol (LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1276; vgl. dazu PRAGER, *A.* **338**, 375). — Platten oder Tafeln (aus Ligroin); Prismen (aus Ligroin + Äthylacetat). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (L.). Zersetzt sich bei der Destillation, auch unter vermindertem Druck (L.). Ist eine starke Säure und zersetzt Carbonate (L.). — Gibt beim Erhitzen mit Säuren Cumalincarbonsäure-(6) (L.). Reagiert mit p-Brom-benzoldiazoniumsalz in alkoholisch-salzsaurer Lösung unter Bildung von 3-[p-Brom-benzolazo]-hexadien-(2.4)-ol-(2)-disäure-diäthylester, in sodaalkalischer Lösung unter Bildung von 3.5-Bis-[p-brom-benzolazo]-hexadien-(2.4)-ol-(2)-disäure-diäthylester und 3-[p-Brom-benzolazo]-hexadien-(2.4)-ol-(2)-disäure-6-monoäthylester, in ammoniakalischer Lösung unter Abspaltung von Oxamid und Bildung von p.p'-Dibrom-formazylacrylsäure-äthylester $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(N:N \cdot C_6H_4Br) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (P., *A.* **338**, 360). — Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine braunschwarze Färbung (L.). — $NaC_{10}H_{13}O_5$. Gelbe Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Lösungen löslicherer Natriumsalze (L.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_5)_2$. Grünbraune amorphe Fällung. Löslich in Alkohol und Äther (L.).

3. ***2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-disäure, α-Oxo-β-butylen-α.γ-dicarbonsäure*** $C_6H_6O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Lactonsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot O \\ H_2C—CO—CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) mit Chlorwasserstoff (DE JONG, *R.* **23**, 151). Er entsteht ferner, wenn Brenztraubensäureester (oder einfacher ein Gemenge aus 1 Tl. Brenztraubensäure und 2 Tln. absolutem Alkohol) im Kältegemisch mit HCl gesättigt wird und dann 14 Tage lang stehen bleibt; man verseift den Ester durch Kochen mit Barytwasser (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 378). — Sirup. Riecht nach gebranntem Zucker (G.). — $CuC_6H_4O_5 + 2^1/_2H_2O$. Grünes Pulver. Schwer löslich in Wasser (G.). — $Ag_2C_6H_4O_5$. Niederschlag (G.).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 225°; Kp_{20}: 170—172° (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 378); Kp_{28}: 182—184° (DE JONG, *R.* **23**, 152). D: 1,161 (G.).

3-Brom-2-methyl-penten-(2)-on-(4)-disäure, β-Brom-α-oxo-β-butylen-α.γ-dicarbonsäure $C_6H_5O_5Br = HO_2C \cdot C(CH_3):CBr \cdot CO \cdot CO_2H$. Vielleicht besitzt die aus der Lactonsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot O \\ H_2C \cdot CO \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) bei der Einw. von Brom entstehende Säure $C_6H_5O_5Br$ (s. bei der erwähnten Lactonsäure) diese Konstitution.

4. ***2-Methylal-penten-(3)-disäure, δ-Oxo-α-butylen-α.γ-dicarbonsäure, α-Formyl-glutaconsäure*** bezw. ***2-Methylsäure-pentadien-(1.3)-ol-(1)-säure-(5), δ-Oxy-α.γ-butadien-α.γ-dicarbonsäure, α-[Oxymethylen]-glutaconsäure*** $C_6H_6O_5 = HO_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

α-Formyl-glutaconsäure-dimethylester bezw. α-[Oxymethylen]-glutaconsäure-dimethylester $C_8H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man löst α-[Methoxymethylen]-glutaconsäure-dimethylester (S. 472) bei höchstens 30—40° in $2^1/_2$ Tln. Wasser und 5 Tln. 10%iger Natronlauge und fügt, sobald die Ausscheidung von Krystallen beginnt, noch 5 Tle. Natronlauge hinzu; man löst den Niederschlag sofort in 18—20 Tln. Wasser und versetzt die Lösung mit $1^1/_2$ Tln. verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure, 5 Tle. Wasser) (v. PECHMANN, *A.* **273**, 174). Man zersetzt die Natriumverbindung des Formylessigsäuremethylesters vorsichtig mit Schwefelsäure und läßt die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes rasch abdunsten (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 39). — Nadeln. F: 88—89° (v. P.; W., B.). Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (v. P.). — Verwandelt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen in ein Öl, das sich mit $FeCl_3$ rot färbt (W., B.). Geht bei sehr langem Aufbewahren zum großen Teile in Trimesinsäuretrimethylester über (W., B.). Dieselbe Umwandlung findet auch beim Kochen mit Wasser statt (v. P.). Beim Kochen für sich entsteht neben anderen Produkten Cumalinsäuremethylester $\begin{matrix} CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3):CH \\ CH \cdot CO——O \end{matrix}$ (v. P.). Beim Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Cumalinsäure (v. P.). — Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt (v. P.).

α-[Iminomethyl]-glutaconsäure-dimethylester bezw. **α-[Aminomethylen]-glutaconsäure-dimethylester** $C_8H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH:NH) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer konz. alkoholischen Lösung von α-Methoxymethylen-glutaconsäure-dimethylester (S. 472) mit 3 Tln. konz. Ammoniak (v. PECHMANN, *A.* **273**, 176). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 140—141°.

α-Formyl-glutaconsäure-diäthylester bezw **α-[Oxymethylen]-glutaconsäure-diäthylester** $C_{10}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CHO) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Krystallisierte Form. *B. u. Darst.* Man löst die rohe Natriumverbindung des Formylessigesters in wenig Wasser, trägt die Lösung in eine zur vollständigen Bindung des Natriums unzureichende Menge verdünnter kalter Schwefelsäure ein und schüttelt mit Äther aus; durch rasches Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator erhält man den freien α-Formyl-glutaconsäureester; besser aber bereitet man aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit gesättigter Kupferacetatlösung erst die Kupferverbindung des α-Formyl-glutaconsäureesters, welche durch Krystallisation gereinigt, dann durch Schwefelsäure unter Benzol zersetzt wird (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 29). — Blättchen (aus Äther). F: 66—67°; nicht destillierbar; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., BI.). — Geht beim Aufbewahren, schneller in verdünnter methylalkoholischer Lösung oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die ölige Form über (W., BI.). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther ein Additionsprodukt $C_{16}H_{22}O_5N_2$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947), das beim Stehen in viel Äther unter Luftzutritt 1-Phenyl-pyrazol-essigsäure-(3)-carbonsäure-(4)-diäthylester

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \text{———} C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$$

(Syst. No. 3667), beim Stehen für sich unter Ausschluß von Sauerstoff unter Abspaltung von Essigester in 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643) übergeht (W., BREIT, *A.* **356**, 36). Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (W., BI.). — $Cu(C_{10}H_{13}O_5)_2$. Moosgrüne Blättchen (aus heißem Benzol). F: 167—168° (W., BI.). Sehr beständig. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tief-blauviolette Färbung.

b) Ölige Form. *B.* Aus der krystallisierten Form des α-Formyl-glutaconsäureesters beim Aufbewahren, schneller in verdünnter methylalkoholischer Lösung oder beim Erhitzen des krystallisierten α-Formyl-glutaconsäureesters über seinen Schmelzpunkt (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 30). — Zähes Öl. Wird durch Kupferacetat teilweise in den krystallisierten α-Formyl-glutaconsäureester zurückverwandelt. Bei längerem Stehen, schneller beim Destillieren unter sehr stark vermindertem Drucke (1 mm) entsteht Trimesinsäureester. — Gibt mit $FeCl_3$ rote Färbung.

4. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_5$.

1. ***Heptantrion-(2.4.5)-säure-(1), $\alpha.\gamma.\delta$-Trioxo-hexan-α-carbonsäure, $\alpha.\gamma.\delta$-Trioxo-önanthsäure*** $C_7H_8O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

$\alpha.\gamma$-Dioxo-δ-methyloximino-önanthsäure $C_8H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester (s. u.) durch Natriumäthylat in heißer alkoholischer Lösung; man zersetzt das entstandene Natriumsalz durch Normalsalzsäure bei 0° (DIELS, PLAUT, *B.* **38**, 1921). — Krystalle. F: 80°. — Natriumsalz. Orangegelbes Krystallpulver.

$\alpha.\gamma$-Dioxo-δ-methyloximino-önanthsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3,5 g Oxalester, alkoholfreiem Natriumäthylat (aus 0,5 g Natrium) und 3 g Methyläther des Pentanon-(2)-oxims-(3); man zerlegt das gebildete Natriumsalz mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure (DIELS, PLAUT, *B.* **38**, 1920). — Nadeln (aus siedendem Petroläther). F: 40—41°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte, in siedendem Petroläther, schwer in kaltem Wasser. — Natriumsalz. Krystalle (aus siedendem Methylalkohol).

2. ***Hepten-(2)-on-(4)-disäure, γ-Oxo-α-amylen-$\alpha.\varepsilon$-dicarbonsäure, Furonsäure*** $C_7H_8O_5 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von β-[Furyl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 2574) erst mit Brom und dann mit Silberoxyd (BAEYER, *B.* **10**, 696). — *Darst.* Man löst 1,4 g β-[Furyl-(2)]-propionsäure in 100 ccm Wasser und gibt 1,6 g Brom hinzu. Die gelbe Flüssigkeit wird mit SO_2 entfärbt und sofort mit dem aus 11 g $AgNO_3$ gefällten Silberoxyd versetzt. Man digeriert 2½ Stunden bei 65—70°, säuert dann mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus. Färbt sich die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Säure beim Erwärmen mit konz. Salzsäure rotviolett, so war die Einw. des Silberoxyds nicht vollständig (B., *B.* **10**, 696). — Nadeln. F: 180°; schwer löslich in Äther und in kaltem Wasser (B., *B.* **10**, 697). — Wird durch Natriumamalgam in Dihydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$ (S. 827) übergeführt (B., *B.* **10**, 697). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem

Phosphor auf 160° entsteht ebenfalls Dihydrofuronsäure, bei 200—205° aber Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ (B., *B.* 10, 1358). Einw. von siedendem Barytwasser: B., *B.* 10, 1359. — $Ag_2C_7H_6O_5$. Niederschlag. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (B., *B.* 10, 697).

Dihydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$. *B.* Aus Furonsäure durch Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 697) oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 160° (B., *B.* 10, 1359). — Nadeln. F: 112° (B., *B.* 10, 1359). — $Ag_2C_7H_8O_5$. In heißem Wasser nicht unbedeutend löslich (B., *B.* 10, 698).

3. ***3-Methylsäure-hexantrion-(2.4.5), β.δ.ε-Trioxo-hexan-γ-carbonsäure*** $C_7H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

3-Methylsäure-hexandion-(2.5)-oxim-(4) (?), β-Oximino-α.β-diacetyl-propionsäure (?) $C_7H_9O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus α.α'-Diacetylbernsteinsäure-diäthylester (β-Form) durch rote rauchende Salpetersäure (D: 1,525) bei 25° (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1878). — Gelbes, scharf riechendes Öl. Destilliert im Vakuum unter teilweiser Zersetzung. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, schwer in Wasser. Löst sich in Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten mit intensiv roter Farbe.

4. ***3-Äthylon-pentandion-(2.4)-säure-(1), Diacetylbrenztraubensäure*** $C_7H_8O_5 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Oxalsäuremethylesterchlorid und 1 Mol.-Gew. Kupfer-Acetylaceton, gelöst in Chloroform (TRIMBACH, *Bl.* [3] 33, 694). — Kleine Nadeln oder voluminöse prismatische Krystalle. F: 69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger in Benzol. Die alkoholische Lösung rötet Lackmuspapier und färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun. — Wird durch Wasser, bezw. an feuchter Luft in Acetylaceton und Oxalsäure gespalten. Bildet mit Phenylhydrazin eine schwer lösliche Verbindung, die aus Pyridin in Nadeln vom Zersetzungspunkt 245° krystallisiert.

Monoimidnitril, Iminocyanmethyl-acetylaceton, „Dicyan-acetylaceton" $C_7H_8O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C(:NH) \cdot CN$ bezw. desmotrope Formeln

a) α-Form, „α-Dicyanacetylaceton" $C_7H_8O_2N_2$. *B.* Durch Einleiten von Dicyan in alkoholische Acetylaceton-Lösung bei 0°, in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, *B.* 31, 2944). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 129—131° unter Braunfärbung (T., *B.* 31, 2944). Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, leichter in heißem Benzol (T., *B.* 31, 2944). — Gibt mit Eisessig oder sehr schwacher alkoholischer Salzsäure „β-Dicyanacetylaceton", bei gelindem Erwärmen mit Äthylanilin in absolut-alkoholischer Lösung „γ-Dicyanacetylaceton", mit wenig alkoholischem Natriumalkoholat „δ-Dicyanacetylaceton" (T., BRAUMANN, *A.* 332, 146). Wird durch konz. Schwefelsäure zerstört (T., B., *A.* 332, 147). Wird von Natronlauge in Blausäure und Cyanacetylaceton $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CN$ zerlegt (T., *B.* 31, 2944; T., BRAUMANN, *A.* 332, 147). Vereinigt sich bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat in Alkohol mit Acetylaceton zu β.γ-Diimino-α.α.δ.δ-tetraacetylbutan (T., *B.* 31, 2944), mit Acetessigester zu dem Pyrrolenin-Derivat

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot C \text{———} C:NH \\ \quad\ \ CH_3 \cdot C{-}N{=}C{-}CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3368) (T., *B.* 31, 2945; T., B., *A.* 332, 113). — Wird durch Eisenchlorid gefärbt (T., B., *A.* 332, 147).

b) β-Form, „β-Dicyanacetylaceton" $C_7H_8O_2N_2$. *B.* Aus „α-Dicyanacetylaceton" durch Eisessig oder sehr schwache alkoholische Salzsäure (T., B., *A.* 332, 146). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelcarminroter Farbe.

c) γ-Form, „γ-Dicyanacetylaceton" $C_7H_8O_2N_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von „α-Dicyanacetylaceton" in absolutem Alkohol mit Äthylanilin (T., B., *A.* 332, 146). — Täfelchen (aus viel Alkohol). F: 211°. Schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

d) δ-Form, „δ-Dicyanacetylaceton" $C_7H_8O_2N_2$. *B.* Aus „α-Dicyanacetylaceton" durch wenig alkoholisches Natriumäthylat (T., *B.* 31, 2945; T., B., *A.* 332, 147). — Gelbgrün. F: 162°. Kaum löslich in verdünnter Natronlauge.

5. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_5$.

1. ***3-Methyl-4-methylsäure-hexen-(2)-on-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-methyl-α-amylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Methyl-α-acetyl-glutaconsäure, Oxymesitendicarbonsäure*** $C_8H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von starken Basen auf Isodehydracetsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C:C(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \\ O \text{———————} CO \end{array}$$

(Syst. No. 2619) (HANTZSCH, *A.* 222, 14). —

Die freie Säure ist nicht bekannt. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien zerfallen schon bei gelinder Wärme in Carbonate und Salze der Oxymesitencarbonsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. — $4CuC_8H_8O_5 + Cu(C_8H_9O_5)_2$. *B.* Entsteht beim Kochen von Isodehydracetsäure mit überschüssigem basischem Kupfercarbonat. Hellblaue Warzen. Leicht löslich in Wasser.

Oxymesitendicarbonsäure-monomethylester $C_9H_{12}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog dem Monoäthylester (s. u.). — Täfelchen. F: 73° (KERP, *A.* **274**, 276).

Als **Oxymesitendicarbonsäure-monomethylesterimid** $C_9H_{13}O_4N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ ist möglicherweise die aus Isodehydracetsäuremethylester und Ammoniak in Form des Ammoniumsalzes entstehende Verbindung $C_9H_{13}O_4N$ = $CH_3\cdot C:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):CH$ / O———C(OH)·NH_2 (?) (s. bei Isodehydracetsäuremethylester, Syst. No. 2619) aufzufassen.

Oxymesitendicarbonsäure-monoäthylester $C_{10}H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Isodehydracetsäureäthylester in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, und läßt auf das ausfallende Reaktionsprodukt wäßr. Salzsäure einwirken (HANTZSCH, *A.* **222**, 25, 27; vgl. ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259**, 177; K., *A.* **274**, 276). — Tafeln (aus Äther). F: 72° (K.), 76° (H.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (H.). — Geht sehr leicht, schon beim Erhitzen der wäßr. Lösung, in Isodehydracetsäureäthylester über (H.). — $AgC_{10}H_{13}O_5$ (K.).

Als **Oxymesitendicarbonsäure-monoäthylesterimid** $C_{10}H_{15}O_4N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ ist vielleicht die aus Isodehydracetsäureäthylester und Ammoniak in Form des Ammoniumsalzes entstehende Verbindung $CH_3\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):CH$ / O———C(OH)·NH_2 (?) (s. bei Isodehydracetsäureäthylester, Syst. No. 2619) aufzufassen.

Als **Bromoxymesitendicarbonsäure-monoäthylesterimid** $C_{10}H_{14}O_4NBr = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):CBr\cdot CO_2H$ ist vielleicht die aus Bromisodehydracetsäureäthylester und Ammoniak in Form des Ammoniumsalzes entstehende Verbindung $CH_3\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):CBr$ / O———C(OH)·NH_2 (?) (s. bei Bromisodehydracetsäureäthylester, Syst. No. 2619) aufzufassen.

2. ***3.4-Dimethylsäure-hexen-(2)-on-(5), ε-Oxo-β-hexylen-γ.δ-dicarbonsäure, α-Äthyliden-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_8H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, *Soc.* **71**, 324. — *B.* Man versetzt 26 g Acetessigester mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol und dann mit 29,6 g α-Chlor-crotonsäureester und kocht 3—4 Stunden lang (RUHEMANN, WOLF, *Soc.* **69**, 1392). — Flüssig. Kp_{15}: 160° bis 162°; D_{15}^{15}: 1,0986; n_D^{15}: 1,464; unlöslich in Alkalien (R., W.). — Einw. von Brom: R., W.

Monoäthylester-amid $C_{10}H_{15}O_4N = H_2N\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, *Soc.* **71**, 325. — *B.* Aus dem Diäthylester (s. o.) bei 4-tägigem Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak (R., W., *Soc.* **69**, 1393). — Platten (aus Wasser). F: 169—170° (R., W.)

6. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_5$.

1. ***2-Methyl-3-äthylon-4-methylsäure-penten-(2)-säure-(5), Mesityloxydmalonsäure*** $C_9H_{12}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C[:C(CH_3)_2]\cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C[:C(CH_3)_2]\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge durch 70-stündiges Kochen von Brommesityloxyd $CH_3\cdot CO\cdot CBr:C(CH_3)_2$ mit Natriummalonester in Alkohol (PAULY, LIECK, *B.* **33**, 504). — Flüssig. Kp_{19}: 141°. D_4^{11}: 1,064.

2. ***„Butyrofuronsäure"*** $C_9H_{12}O_5$. *B.* Man erhitzt Furfurol mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 100—180° (BAEYER, TÖNNIES, *B.* **10**, 1364), reduziert die gebildete Furfuralbuttersäure $C_9H_{10}O_3$ (Syst. No. 2575) mit Natriumamalgam zur Säure $C_9H_{12}O_3$ (Syst. No. 2574) und unterwirft diese der sukzessiven Oxydation mit Brom und mit Silberoxyd (T., *B.* **12**, 1200). — Krystallinische Masse. Schmilzt bei 140—142° unter vorheriger Erweichung; leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Äther

(T.). — Geht durch Natriumamalgam in eine Säure $C_9H_{14}O_5$ (und auch in $C_9H_{16}O_5$?) über (T.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht eine bei 117° bis 118° schmelzende Säure $C_9H_{16}O_4$ (T.).

7. 3-Methylsäure-3-methoäthylsäure-hexen-(5)-on-(2), 2-Methyl-3-äthylon-3-methylsäure-hexen-(5)-säure-(1), α-Methyl-α'-allyl-α'-acetyl-bernsteinsäure $C_{10}H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Allylacetessigester und α-Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 981). — Kp: 250—255°

8. 4-Äthylon-3.4-dimethylsäure-hepten-(6), α-Äthyl-α'-allyl-α'-acetyl-bernsteinsäure $C_{11}H_{16}O_5 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{24}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Allylacetessigester und α-Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 981). — Kp: 245—250°.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_6O_5$.

1. ***Heptadien-(2.5)-on-(4)-disäure, γ-Oxo-α.δ-pentadien-α.ε-dicarbonsäure, γ-Keto-α.δ-pentadien-α.ε-dicarbonsäure*** $C_7H_6O_5 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters (s. u.) mit 75%iger Schwefelsäure (STRAUS, *B.* 37, 3297). — Hellbräunlichgelbe Blätter (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 230° unter stürmischer Zersetzung.

Dimethylester $C_9H_{10}O_5 = CO(CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibromacetondiessigsäuredimethylester $CO(CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ mit Chinolin auf 50° (STRAUS, *B.* 37, 3295). — Gelbe Blätter (aus Essigester). F: 169—169,5°. In der Hitze ziemlich leicht löslich. — Polymerisiert sich bei Belichtung und in Lösung.

Polymerer Dimethylester $(C_9H_{10}O_5)_x$. *B.* Aus dem Monomeren durch Belichtung (STRAUS, *B.* 37, 3296). — Farblose Krystalle (aus Essigester). F: 240—241° (Zers.). Auch in der Hitze sehr wenig löslich.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_5 = CO(CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (STRAUS, *B.* 37, 3296). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 49,5—50°. — Liefert mit Chlorwasserstoff ein Gemisch farbloser Verbindungen der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_5Cl_2$, welches in Lösung und im Schmelzfluß grüne Fluorescenz zeigt.

2. ***3-Methylsäure-hexadien-(3.4)-on-(2)-säure-(6), δ-Oxo-α.β-pentadien-α.γ-dicarbonsäure, δ-Keto-α.β-pentadien-α.γ-dicarbonsäure, α-Acetyl-allen-α.γ-dicarbonsäure*** $C_7H_6O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2H):C:CH \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, *Soc.* 71, 325. — *B.* Man vermischt 30 g Methylacetessigester mit der Lösung von 4,8 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol und dann mit 43 g Chlorfumarsäurediäthylester, läßt 24 Stunden stehen, erhitzt dann 1 Stunde lang auf 100°, verjagt den Alkohol und den bei der Reaktion abgespaltenen Essigester, säuert den Rückstand an und extrahiert mit Äther (RUHEMANN, WOLF, *Soc.* 69, 1386). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 132°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (R., W.). Löslich in Alkalien (R., W.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Kalilauge in Alkohol, CO_2 und die Verbindung $C_6H_6O_3$ (s. u.) (R., W.). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt (R., W.).

Verbindung $C_6H_6O_3 = CH_3 \cdot C \lessdot {CH \cdot C(OH) \atop O \text{———} CO} \gtrdot CH$ (?). Zur Konstitution vgl. R., *Soc.* 71, 326. — *B.* Durch Erhitzen des α-Acetyl-allen-α.γ-dicarbonsäureesters (s. o.) mit konz. Salzsäure oder Kalilauge (R., W., *Soc.* 69, 1389). — Trikline (HUTCHINSON, *Soc.* 69, 1390) Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 244° zu einem braunen Öl; unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton (R., W.). — Gibt bei Behandlung mit HCl in methylalkoholischer Lösung eine Verbindung $C_7H_8O_3$ (F: 139—140°), welche der Methylester der α-Acetyl-allen-γ-carbonsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH:C:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ zu sein scheint (R.).

2. **2.6-Dimethyl-heptadien-(2.5)-on-(4)-disäure, δ-Oxo-β.ε-heptadien-β.ζ-dicarbonsäure, δ-Keto-β.ε-heptadien-β.ζ-dicarbonsäure, Carbonyldimethacrylsäure, „Acetondibrenztraubensäure"** $C_9H_{10}O_5$ = CO[CH: C(CH₃)·CO₂H]₂. *B.* Die Salze entstehen aus dem Anhydrid $C_9H_8O_4$ (s. u.) durch Einw. von Basen; durch Säuren wird aus ihnen wieder das Anhydrid abgeschieden (DOEBNER, *B.* 31, 682). — $Na_2C_9H_8O_5 + 6H_2O$. Farblose Tafeln. Verliert bei 120° das Krystallwasser und ist dann zerfließlich. — $K_2C_9H_8O_5 + 2H_2O$. Farblose Nadeln. In wasserfreiem Zustand luftbeständiger als das Natriumsalz. — $Ag_2C_9H_8O_5$. Weißer käsiger Niederschlag. Sehr lichtempfindlich. Löslich in Ammoniak.

Anhydrid $C_9H_8O_4$ = CH:C(CH₃)·CO·O·C·O·CO·C(CH₃):CH oder $OC<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\cdot CO\\CH:C(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}>O$. *B.* Durch ½-stündiges Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Brenztraubensäure mit 1 Mol.-Gew. Aceton in Eisessig + konz. Schwefelsäure auf 105—110° (DOEBNER, *B.* 31, 682). — Tafeln. F: 166°. Kp_{20}: 234°. Löslich in Eisessig, Chloroform, Methylal, sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Gibt beim Erhitzen mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer Lösung Aceton-di-α-propionsäure-anhydrid $C_9H_{12}O_4$ (S. 817). Beim Erhitzen mit Brom in Chloroform im geschlossenen Rohr auf 110° entsteht Tetrabrom-acetondi-α-propionsäure-anhydrid $C_9H_8O_4Br_4$ (S. 817). Liefert mit Ammoniak das Diimid $C_9H_{10}O_2N_2$ (s. unten). Mit Hydroxylamin wird unter Abspaltung von CO_2 das Oxim der 1-Oxy-2.6-dimethyl-piperidon-(4)-carbonsäure-(2) $HO\cdot N:C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\CH_2 - CH(CH_3)\end{smallmatrix}>N\cdot OH$ (Syst. No. 3366) gebildet.

Diimid $C_9H_{10}O_2N_2$ = CH:C(CH₃)·CO·NH·C·NH·CO·C(CH₃):CH oder CH:C(CH₃)·C(:NH)·O·C·O·C(:NH)·C(CH₃):CH oder $OC<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\cdot C(:NH)\\CH:C(CH_3)\cdot C(:NH)\end{smallmatrix}>O$. *B.* Bei 5-stündigem Erhitzen des Anhydrids $C_9H_8O_4$ (s. o.) mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° (DOEBNER, *B.* 31, 685). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°. Löslich in warmen Säuren

3. **4.6-Dimethylsäure-nonadien-(1.8)-on-(5), ε-Oxo-α.ϑ-nonadien-δ.ζ-dicarbonsäure, ε-Keto-α.ϑ-nonadien-δ.ζ-dicarbonsäure, α.α'-Diallyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure** $C_{11}H_{14}O_5$ = CO[CH(CH₂·CH:CH₂)·CO₂H]₂. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in der Kälte und Zersetzung des Kaliumsalzes mit eiskalter überschüssiger Salzsäure (VOLHARD, *A.* 267, 87). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt bei 96° unter Zerfall in Kohlendioxyd und α.α'-Diallyl-aceton. Sehr leicht löslich in Chloroform. — Die Salze sind sehr zersetzlich.

Diäthylester $C_{15}H_{22}O_5$ = CO[CH(CH₂·CH:CH₂)·CO₂·C₂H₅]₂. *B.* Aus Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Natriumäthylat und Allylbromid (VOLHARD, *A.* 267, 86). — Flüssig. Siedet unter 10 mm nicht ganz unzersetzt bei 185—186°. — Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge bei wenig erhöhter Temperatur entsteht α.α'-Diallyl-aceton.

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. **Butandiondisäure, Dioxoäthandicarbonsäure, Dioxobernsteinsäure, Diketobernsteinsäure** $C_4H_2O_6$ = HO₂C·CO·CO·CO₂H bezw. **Butantetroldisäure, symm. Tetraoxyäthandicarbonsäure, Tetraoxybernsteinsäure, Dioxyweinsäure** $C_4H_6O_8$ = HO₂C·C(OH)₂·C(OH)₂·CO₂H. Zur Konstitution siehe: KEKULÉ, *A* 221, 236; DEBUS, *Soc* 85, 1388

B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen [aus arseniger Säure und Salpetersäure (D: 1,3) entwickelt] in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Protocatechusäure (GRUBER, *B.* 12, 514) oder von Brenzcatechin (BARTH, *M.* 1, 869); in geringer Menge auch bei der analogen Reaktion mit Guajacol (HERZIG, *M.* 3, 826, 832). Bei der Zersetzung einer ätherischen Lösung

von Weinsäure-dinitrat (S. 509) in Gegenwart von etwas Äthylnitrit (Kekulé, *A.* **221**, 247). Beim Eintröpfeln von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig, in eine Suspension von Dioxymaleinsäure (S. 540) in Eisessig (Fenton, *Soc.* **67**, 48). — *Darst.* Man löst rohes, auf Ton getrocknetes Weinsäure-dinitrat in wenig kaltem Wasser, stumpft mit fester Soda den größten Teil der anhängenden Mineralsäure ab, bis Malachitgrünpapier nicht mehr wesentlich verändert wird, und versetzt mit einer gesättigten Lösung von überschüssigem Natriumacetat; nach 24 Stunden haben sich 100—140% vom Gewicht der zur Darstellung des Weinsäuredinitrats verwendeten Weinsäure an dioxyweinsaurem Natrium abgeschieden (Thiele, Dralle, *A.* **302**, 291 Anm.). Die freie Säure erhält man durch Zersetzen des unter absolutem Äther befindlichen Natriumsalzes mit trocknem Chlorwasserstoff unter Vermeidung eines Überschusses (Miller, *B.* **22**, 2016). Man rührt 18,4 g krystallisierte Dioxymaleinsäure mit 80 ccm Eisessig an und tropft Brom, in wenig Eisessig gelöst, allmählich hinzu, solange Entfärbung eintritt; darauf fügt man einige Tropfen Wasser hinzu und fährt mit dem Bromzusatz so lange fort, bis auch nach Zugabe einiger Tropfen Wasser die Bromfärbung bestehen bleibt (im ganzen ca. 5,5 ccm Brom); man läßt ca. 2 Stunden stehen, schüttelt dann heftig, wobei sich die Dioxyweinsäure schnell ausscheidet, saugt ab und wäscht mit kleinen Mengen absoluten Äthers (Fenton, *Soc.* **73**, 71).

Die so als weißes krystallinisches Pulver erhaltene Dioxyweinsäure hat die Zusammensetzung $C_4H_6O_8$; sie schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, bei 114—115° unter Zers (Fenton, *Soc.* **73**, 73). Sehr leicht löslich in Wasser (Miller). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. $1,2 \times 10^{-2}$ (Skinner, *Soc.* **73**, 488). — Dioxyweinsäure neutralisiert bei 0° zwei Äquivalente Alkali, bei gewöhnlicher und höherer Temperatur mehr, unter Übergang in Carbonate und Tartronate (Fenton, *Soc.* **73**, 74).

Freie Dioxyweinsäure zerfällt, in wäßr. Lösung erhitzt, in CO_2 und Tartronsäure (Fenton, *Soc.* **73**, 73). Auch bei der Zerlegung des dioxyweinsauren Natriums durch einen Überschuß an einer stärkeren Säure erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von CO_2 (Gruber, *B.* **12**, 515). Beim Erhitzen des Natriumsalzes auf 100° oder beim Erhitzen desselben mit Wasser entstehen CO_2 und Natriumtartronat (Gr., *B.* **12**, 516). Die Lösung von dioxyweinsaurem Kalium reduziert Silber-, Mercuri- und Kupfersalze leicht (Fenton, *Soc.* **73**, 480). Die Reduktion der Dioxyweinsäure mit Zink und Salzsäure liefert Traubensäure, Mesoweinsäure und kleine Mengen Tartronsäure (?) (Kekulé, *A.* **221**, 238); bei Anwendung der berechneten Menge Zink wird zunächst Dioxyfumarsäure gebildet (F., *Soc.* **73**, 78). Auch Bromwasserstoff in Eisessig reduziert zu Dioxymaleinsäure bezw. Dioxyfumarsäure (F., *Soc.* **73**, 79). Bei der Einw. von Stannosalz oder von Ferrosalz auf die Lösung von dioxyweinsaurem Kalium entsteht Dioxymaleinsäure (F., *Soc.* **73**, 481). Dioxyweinsaures Natrium liefert beim Erhitzen mit Natriumdisulfit-Lösung die Natriumdisulfit-Verbindung des Glyoxals und CO_2 (Hinsberg, *B.* **24**, 3236). Dioxyweinsäure liefert beim Erwärmen mit Titanisalzlösung die Titaniverbindung der Dioxymaleinsäure $2\,TiO_2 + C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$ (S. 541) (F., *Soc.* **93**, 1069). Beim Kochen von dioxyweinsaurem Natrium mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin entsteht Cyanwasserstoff (Seyewetz, Poizat, *C. r.* **148**, 288; *Bl.* [4] **5**, 492). Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf das Natriumsalz in verdünnter Salzsäure wurde von Söderbaum (*B.* **24**, 1223; vgl. Ad. Müller, *B.* **16**, 2985) eine Dioximinobernsteinsäure vom F: 145—150°, von Wahl (*C. r.* **144**, 922; *Bl.* [4] **3**, 33) eine Dioximinobernsteinsäure vom F: 168—170° erhalten. — Beim Behandeln von dioxyweinsaurem Natrium mit Alkohol + Salzsäure resultiert Dioxobernsteinsäurediäthylester (S 833) (Anschütz, Parlato, *B.* **25**, 1975). Beim Erwärmen von dioxyweinsaurem Natrium mit Harnstoff und Salzsäure entsteht Hydantoin (A., *A.* **254**, 260). Die Einw. von salzsaurem Anilin auf Dioxyweinsäure führt schon in kalter wäßr. Lösung unter Entwicklung von CO_2 zur Anilinomalonsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)_2$ (Reissert, *B.* **31**, 382). Mit salzsaurem Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung entsteht das Osazon $HO_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Ziegler, Lacher, *B.* **20**, 836). Die Kondensation von dioxyweinsaurem Natrium mit phenylhydrazin-p-sulfonsaurem Natrium führt zu dem gelben Farbstoff Tartrazin $\begin{matrix} NaO_2C\cdot C{=}N \\ NaO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot SO_3Na$ (Syst. No. 3697) (Z., L., *B.* **20**, 840; Anschütz, *A.* **294**, 226; Gnehm, Benda, *A.* **299**, 124). Kondensation mit 4-Chlor-3-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) zu einem Farbstoff der Tartrazinreihe: Basler Chem. Fabr., D. R. P. 198708; *C.* **1908** II, 213.

Salze: Das Natriumsalz der Dioxyweinsäure (S. 832) ist durch sehr geringe Wasserlöslichkeit ausgezeichnet. Man kann daher die Dioxyweinsäure zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis von Natrium benutzen (Fenton, *Soc.* **67**, 49; **73**, 167). Dioxyweinsäure und Natriumäthylat geben in absolut alkoholischer Lösung einen durchscheinenden, gelatinösen Niederschlag einer in Wasser leicht löslichen Natriumverbindung; die wäßr. Lösung dieser Verbindung scheidet aber nach einiger Zeit das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz der Dioxyweinsäure aus. Im Vakuum über konz. Schwefelsäure zersetzt sich die wasserlösliche Natriumverbindung (F., *C.* **1905** II, 397). Kalium-, Rubidium- und Caesium-Salz

der Dioxyweinsäure sind viel leichter löslich als das Natriumsalz. Calciumchlorid erzeugt in der wäßr. Lösung von dioxyweinsaurem Kalium eine durchsichtige Gallerte (F., *Soc.* 73, 481). Absolut-alkoholische Lösungen von Dioxyweinsäure und Calciumchlorid bleiben beim Mischen klar; auf Zusatz von sehr wenig Wasser entsteht ein gallertartiger Niederschlag, mit mehr Wasser gerinnt die Lösung. Diese Wirkung geringer Wassermengen kann zum Nachweis von Wasser in Alkohol benutzt werden (F., *C.* 1905 II, 397). Die Lösungen der neutralen dioxyweinsauren Salze zersetzen sich beim Stehen unter Bildung von CO_2 und Tartronaten (F., *Soc.* 73, 472). — $(NH_4)_2C_4H_4O_8 + 2H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 2,83 Tle. (F., *Soc.* 73, 480). — $Li_2C_4H_4O_8 + 2^1/_2H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,079 Tle. (F., *Soc.* 73, 477). — $Na_2C_4H_4O_8$. Enthält lufttrocken $3H_2O$, vakuumtrocken $2^1/_2$ H_2O (F., *Soc.* 73, 475). Verliert beim Trocknen zunächst Wasser und dann CO_2, unter Bildung von tartronsaurem *Natrium*, Soda und *einem Tartronsäureanhydrid* (?) (Kekulé, *A.* 221, 251). In Wasser beinahe unlöslich (Gruber, *B.* 12, 515); 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,039 Tle. (F., *Soc.* 73, 479). — $KC_4H_5O_8 + H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 2,70 Tle. (F., *Soc.* 73, 480). — $K_2C_4H_4O_8 + H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 2,66 Tle. (F., *Soc.* 73, 480). — $Rb_2C_4H_4O_8 + 3H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 6,51 Tle. (F., *Soc.* 73, 480). — $CsC_4H_5O_8$ ist weniger löslich als das neutrale Salz (F., *Soc.* 73, 480). — $Cs_2C_4H_4O_8 + 2H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 22,5 Tle. (F., *Soc.* 73, 480). — Bariumsalz. Vgl. darüber: Barth, *M.* 1, 876; F., *Soc.* 73, 481.

Butandioximdisäuren, Dioximinobernsteinsäuren $C_4H_4O_6N_2 = HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$.

a) ***syn-Dioximinobernsteinsäure*** $C_4H_4O_6N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C & \text{———} & C\cdot CO_2H \\ \ddot{N}\cdot OH & & HO\cdot \ddot{N} \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von dioxyweinsaurem Natrium mit überschüssigem salpetersaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung (Ad. Müller, *B.* 16, 2985). — *Darst.* Man löst 1 Mol.-Gew. käufliches Natriumdioxytartrat (s. o.) und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig kalter Salzsäure (D: 1,03) und schüttelt die Lösung nach 12-stdg. Stehen 10—12mal mit Äther aus. Die über Na_2SO_4 getrocknete ätherische Lösung destilliert man; nachdem $^4/_5$ übergegangen sind, gießt man den Rückstand in flache Schalen, kühlt rasch ab und stellt über konz. Schwefelsäure ins Vakuum. Sobald die Krystallisation beginnt, fügt man 3 Tle. Chloroform hinzu und saugt rasch ab (Söderbaum, *B.* 24, 1224). — Krystallisiert mit $2H_2O$ in großen Prismen aus Äther + Chloroform, mit 4 H_2O aus Wasser (S.). Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Verbindung ist wasserfrei (S.). Die Säure mit 4 H_2O schmilzt bei 70—75°, die mit 2 H_2O bei 90° unter Zersetzung, die wasserfreie Säure bei 145—150° unter Verkohlung (S.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (S.). Elektrische Leitfähigkeit: Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* 10, 31. — Wird von rauchender Salzsäure in die anti-Form umgewandelt (S.). Essigsäureanhydrid erzeugt ein Diacetylderivat (s. u.); Acetylchlorid erzeugt ein öliges Produkt, aus welchem durch Behandeln mit Wasser die anti-Dioximinobernsteinsäure, beim Behandeln mit Soda Oximinocyanessigsäure entsteht (S.). Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Äthyljodid den bei 162° schmelzenden Dioximinobernsteinsäure-diäthylester (S. 833) (Beckh, *B.* 30, 154). Mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht eine tiefrote Lösung (Mü., S.). Kupferacetat gibt einen anfangs schmutziggrünen, bald braun werdenden Niederschlag (S.). *Das Ammoniumsalz gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrotbraune Färbung* (Mü.). — $Ag_2C_4H_2O_6N_2$. Krystallinischer Niederschlag; explodiert beim Erhitzen (Mü., S.). — $CaC_4H_2O_6N_2 + 4H_2O$. Mikroskopische sechsseitige Tafeln (S.).

Diacetylderivat $C_8H_8O_8N_2 = HO_2C\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt syn-Dioximinobernsteinsäure bei 0° 1—2 Tage mit Essigsäureanhydrid stehen (Söderbaum, *B.* 24, 1226). — Nadeln oder Tafeln. Schmilzt unter stürmischer Zersetzung gegen 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Wird durch kaltes Wasser zu syn-Dioximinobernsteinsäure verseift. Soda spaltet unter Bildung von Oximinocyanessigsäure. — Silbersalz. Rechteckige Tafeln.

b) ***anti-Dioximinobernsteinsäure*** $C_4H_4O_6N_2 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C & — & C\cdot CO_2H \\ HO\cdot \ddot{N} & & \ddot{N}\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung der syn-Dioximinobernsteinsäure in rauchender Salzsäure (Söderbaum, *B.* 24, 1228). — Kleine Krystallwarzen mit 2 H_2O. Die bei 45° entwässerte Säure zersetzt sich stürmisch bei 145—150° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,05 \times 10^{-2}$ (Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* 10, 31). — Essigsäureanhydrid spaltet in Dicyan, CO_2 und Wasser (S.). Verhält sich gegen Acetylchlorid wie das syn-Dioxim (S.). Mit Kupferacetat entsteht ein grüner amorpher Niederschlag (S.). — $Ag_2C_4H_2O_6N_2 + H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag (S.). — $CaC_4H_2O_6N_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen (S.).

c) ***Bei 168—170° schmelzende Dioximinobernsteinsäure*** $C_4H_4O_6N_2$ = $HO_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (die Art der Isomerie mit den unter a und b beschriebenen Formen ist unbekannt). *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf dioxyweinsaures Natrium in verdünnter Salzsäure (WAHL, *C. r.* 144, 922; *Bl.* [4] 3, 33). — Krystalle. Schmilzt bei 168—170° unter Zersetzung. Krystallisiert aus Äther + Benzol in Prismen mit $^1/_2$ C_6H_6, die das Krystallbenzol bei 100° verlieren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Silbernitrat und Calciumacetat weiße Niederschläge, mit Kupferacetat eine voluminöse grüne Fällung, die sich mit der Zeit oder beim Erhitzen in ein blaugrünes krystallinisches Produkt verwandelt.

Bis-aminoguanidinderivat der Dioxobernsteinsäure $C_6H_{10}O_4N_8$ = $HO_2C\cdot C[:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot C[:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem Aminoguanidin (22,4 Tln.) und (26 Tln.) dioxyweinsaurem Natrium (in verdünnter Salzsäure gelöst) (THIELE, DRALLE, *A.* 302, 291). — Weißer Niederschlag, enthaltend 2 H_2O, die bei 130° entweichen. Bräunt sich bei ca. 230°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in verdünnter Salzsäure und Alkalien; die alkalische Lösung ist gelb gefärbt. — $Ag_2C_6H_8O_4N_8 + 2H_2O$. Weißer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. — $CaC_6H_8O_4N_8 + 4H_2O$. Weiße Nädelchen. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{10}O_4N_8 + 2HCl + 2H_2O$. Krystalle. F: 235° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dioxobernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{10}O_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt 1 Tl. dioxyweinsaures Natrium, verteilt in 4 Tln. absoluten Alkohols, bei 0° mit Chlorwasserstoff, läßt 3—4 Tage stehen und verdunstet die abgegossene Flüssigkeit im Vakuum; der Rückstand wird in trocknem Äther gelöst, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert (ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* 25, 1976). — Orangegelbes Öl. Erstarrt bei längerer Aufbewahrung infolge Bildung eines farblosen Hydrats $C_8H_{10}O_6 + H_2O$, welches bei 133° (Quecksilberbad) schmilzt (WAHL, *C. r.* 143, 57; *Bl.* [4] 3, 24). Dioxobernsteinsäureester siedet fast unzersetzt bei 233—234°; Kp_{12}: 115—117° (A., PAR.). D_4^{20}: 1,1873 (A., PAR.). — Die Lösung in Wasser ist farblos, offenbar infolge der Bildung des unbeständigen Tetraoxybernsteinsäureesters (A., PAR.). Dioxobernsteinsäureester zerfällt bei langsamem Erhitzen unter Bildung von Kohlenoxyd, Oxomalonsäureester und etwas Oxalester (PAULY, *B.* 27, 1304). Bei der Einw. von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol entsteht Dioximinobernsteinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 162° (BECKH, *B.* 30, 154); bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in Wasser erhielt WAHL (*C. r.* 147, 57; *Bl.* [4] 3, 24) Dioximinobernsteinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 196°, neben 4-Oximino-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4330). Dioxobernsteinsäureester verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in der Kälte je nach den Bedingungen zu einem der drei isomeren Phenylosazone $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)-]_2$ (Syst. No. 2051) (A., PAR., *B.* 28, 65); beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Gegenwart der äquimolekularen Menge Wasser resultiert das 4-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-pyrazoldion-(4.5)-carbonsäure-(3)-äthylesters

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{——}CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3697 (A., PAR., *B.* 25, 1979).

Verbindung $C_9H_{14}O_6N_2S$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Thioharnstoff und Dioxobernsteinsäureester (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, *A.* 306, 69). — Weiße rhombische (MONKE) Kryställchen (aus Essigester). Schmilzt bei 150° bis 151° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_9N_2$. *B.* Entsteht neben dem Triäthylester der 5-Methyl-pyrroltricarbonsäure-(2.3.4) durch Erhitzen von β-Amino-crotonsäure-äthylester mit Dioxobernsteinsäureester und einer Spur Kaliumdisulfat auf 130—140° und nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (FEIST, *B.* 35, 1559). — Nadeln. F: 149,5°. Unlöslich in Ligroin, sonst löslich. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

Dioximinobernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{12}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) ***Bei 162° schmelzender Dioximinobernsteinsäure-diäthylester, syn-Dioximino-bernsteinsäure-diäthylester*** $C_8H_{12}O_6N_2$ =

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{————}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\quad N\cdot OH \;\; HO\cdot N \end{array}$$

B. Durch Einw. von Äthyljodid auf das trockne Silbersalz der syn-Dioximinobernsteinsäure vom Schmelzpunkt 145—150° oder von freiem Hydroxylamin auf Dioxobernsteinsäureester in Methylalkohol (BECKH, *B.* 30, 154). — Weiße Krystalle (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 162°. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Petroläther; löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von

salpetriger Säure in Äther zu Furoxandicarbonsäureester (Syst. No. 4645) oxydiert (B.; vgl. WIELAND, SEMPER, GMELIN, A. 367, 53).

b) ***Bei 194—196° schmelzender Dioximinobernsteinsäure-diäthylester*** $C_8H_{12}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dioxobernsteinsäurediäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser, neben etwas 4-Oximino-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (WAHL, *C. r.* 143, 57; *Bl.* [4] 3, 24). — Krystallisiert aus Äther + Petroläther in durchsichtigen Prismen oder matten (ätherhaltigen?) Krystallen vom Schmelzpunkt 194—196° (Zers.) (Quecksilberbad). Die matten Krystalle gehen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol in die durchsichtigen Prismen über. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther; schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Geht in ätherischer Lösung unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid in den bei 143° schmelzenden Dioximinobernsteinsäurediäthylester (s. u.) über (W., *C. r.* 144, 923; *Bl.* [4] 3, 36). Geht bei der Oxydation durch rauchende Salpetersäure in Furoxandicarbonsäurediäthylester (Syst. No 4645) über (W., *C. r.* 143, 58; *Bl.* [4] 3, 28) Liefert beim Verseifen mittels wäßr. Kalilauge 4-Oximino-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (W., *Bl.* [4] 3, 32). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat (s. u.) (W., *C. r.* 144, 923; *Bl.* [4] 3, 35).

Diacetylderivat $C_{12}H_{16}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Dioximinobernsteinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 194—196° und Essigsäureanhydrid (WAHL, *C. r.* 144, 924; *Bl.* [4] 3, 35). — Prismen. F: 105°. — Regeneriert beim Erhitzen mit Essigsäure den Dioximinobernsteinsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 194—196°.

c) ***Bei 143° schmelzender Dioximinobernsteinsäure-diäthylester*** $C_8H_{12}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Dioximinobernsteinsäurediäthylesters vom Schmelzpunkt 194—196° oder durch Behandeln dieser Lösung mit Acetylchlorid (WAHL, *C. r.* 144, 923; *Bl.* [4] 3, 36). — Nadeln (aus Äther + Benzol). F: 143°. Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Äther. — $C_8H_{12}O_6N_2 + AgNO_3$. Weiße explosive Krystalle (aus Wasser), die sich an der Luft schwärzen.

Butandioximdinitril, Dioximinobernsteinsäure-dinitril, Dioximinoäthylendicyanid $C_4H_2O_2N_4 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus Äthylendicyanid und Amylnitrit in Benzol in Gegenwart einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* 42, 1938). — Blättchen mit 3 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 86° vorübergehend zu einer grünen Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen verschwindet die Färbung unter Gasentwicklung; verliert im Vakuumexsiccator das Krystallwasser und schmilzt dann bei 137—138° unter Zersetzung. Die wasserfreie Substanz krystallisiert aus Chloroform oder Äther in undeutlichen, fast farblosen Kryställchen.

2. Oxo-carbonsäuren $C_5H_4O_6$.

1. ***Pentandion-(2.3)-disäure, α.β-Dioxo-propan-α.γ-dicarbonsäure. α.β-Dioxo-glutarsäure*** $C_5H_4O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester-monoxim, α-Oximino-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_9H_{13}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit und etwas alkoholischer Salzsäure (v. PECHMANN, *B.* 24, 860). — Sirup. Unlöslich in Ligroin, löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in Soda. — Wird von salpetriger Säure in 4-Oxy-isoxazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 4329) übergeführt.

2. ***2-Methylsäure-butanon-(3)-al-(4)-säure-(1), β.γ-Dioxo-propan-α.α-dicarbonsäure, Glyoxylmalonsäure*** $C_5H_4O_6 = OHC\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Imid-oxim des Äthylesternitrils, β-Imino-γ-oximino-α-cyan-buttersäure-äthylester $C_7H_9O_3N_3 = HO\cdot N:CH\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester und salpetriger Säure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1738). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 156° unter Verkohlung. — Wird durch kalte konz. Schwefelsäure in 3-Oxo-5-imino-tetrahydropyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester $HN<\begin{smallmatrix}N{=\!=\!=}CH\\CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}>C:NH$ verwandelt.

3. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_6$.

1. ***Hexandion-(3.4)-disäure, β.γ-Dioxo-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Dioxo-adipinsäure, Oxalyldiessigsäure, Ketipinsäure*** $C_6H_6O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot$

$CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch 3-tägiges Erwärmen eines Gemenges von 2 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester und 1 Mol.-Gew. Diäthyloxalat mit Zink (zunächst auf 80—90°, dann auf 100°) und Zersetzen der entstandenen Zinkverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* **249**, 184). Der Diäthylester entsteht ferner beim Versetzen von 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat in Gegenwart von Äther mit 1 Mol.-Gew. Diäthyloxalat und dann mit mehr als 2 Mol.-Gew. Äthylacetat (W. WISLICENUS, *A.* **246**, 328). Man verseift den aus Alkohol umkrystallisierten Diäthylester durch 8—10-tägiges Stehenlassen mit bei 0° gesättigter Salzsäure und Fällen mit Wasser (F., D., K.). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen, in CO_2 und Diacetyl (F., D., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin; sehr wenig löslich in Äther, etwas leichter in konz. Salzsäure und in Eisessig (F., D., K.). Nicht unzersetzt löslich in Soda (F., D., K.). — Liefert bei der Einw. von nascierender Blausäure Ketipinsäuredicyanhydrin $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CN)(OH)\cdot C(CN)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 432). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in CO_2 und Diacetyl ein (F., D., K., *A.* **249**, 201). Die Salze sind sehr unbeständig (F., D., K., *A.* **249**, 191).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben bei der Säure. — Prismen (aus Alkohol) oder Täfelchen (aus Äther). F: 76—77° (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* **249**, 186), 82—83° (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 870). Kp_{30}: 220—230° (v. R.). Unlöslich in kaltem Wasser, wird von siedendem völlig zersetzt (F., D., K.). Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol in der Kälte, leicht in der Wärme (F., D., K.). — Mit Brom in CS_2 entstehen $\alpha.\alpha'$-Dibrom-ketipinsäure-monoäthylester und Tetrabromketipinsäurediäthylester (F., D., K., *A.* **249**, 194). Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abscheidung von Diacetyl (F., D., K.). Beim Behandeln mit wäßr. Hydrazin entsteht β-Oxo-β'-hydrazi-adipinsäure-diäthylester (Syst. No. 3698) (v. R.). Liefert bei der Einw. von nascierender Blausäure als Hauptprodukt das Kaliumsalz der Verbindung $C_{21}H_{26}O_{12}$ (s. u.), als Nebenprodukt $\beta.\beta'$-Dioxy-$\beta.\beta'$-dicyan-adipinsäureester (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 431). Liefert bei der Einw. von Äthylendiamin Dihydropyridazindiessigsäurediäthylester $\begin{matrix} CH_2\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \vdots \\ CH_2\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (TH.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 439). Analog verläuft die Reaktion mit o-Phenylendiamin und seinen Derivaten (TH.-M., STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 712), sowie mit o-Naphthylendiaminen (TH.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 439, 448, 451). Ketipinsäureester reagiert mit Benzyliden-β-naphthylamin unter Bildung der Verbindung $\{C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[CH(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot C_6H_5]\cdot C(OH)_2-\}_2$ (?) (Syst. No. 1919) (TH.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 435), in Gegenwart von etwas Piperidin unter Bildung der Verbindung $C_{88}H_{78}O_{11}N_4$ (?) (s. bei Benzyliden-β-naphthylamin, Syst. No. 1725) (TH.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 437).

Die alkoholische Lösung des Ketipinsäureesters wird von Eisenchlorid intensiv rot gefärbt (F., D., K., *A.* **249**, 186).

$CaC_{10}H_{12}O_6 + H_2O$ und $BaC_{10}H_{12}O_6 + H_2O$ sind unlösliche pulverige Niederschläge (F., D., K., *A.* **249**, 187).

Verbindung $C_{21}H_{26}O_{12} = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C\text{———}CO\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Ketipinsäurediäthylester und nascierender Blausäure als Hauptprodukt der Reaktion: $2C_{10}H_{14}O_6 + KCN + HCl = C_{21}H_{25}O_{12}K + NH_4Cl$ (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 431, 433). — Dickes grünes Öl. Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz $KC_{21}H_{25}O_{12}$. Schwach gelbgefärbte Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure farblos, bei gelindem Erwärmen dagegen mit roter Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne, sehr intensive Färbung.

$\alpha.\alpha.\alpha'.\alpha'$-**Tetrachlor-$\beta.\beta'$-dioxo-adipinsäure-diäthylester, Tetrachlorketipinsäurediäthylester** $C_{10}H_{10}O_6Cl_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Dioxychinondicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 1489) und Wasser (LÖWY, *B.* **19**, 2394). Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung von Ketipinsäurediäthylester in Chloroform (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* **249**, 198). — Grünliche Prismen (aus Alkohol). F: 93° (L.). Siedet unter Entwicklung von HCl bei 248—250° (L.). Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen (L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (L.). — Wird von alkoholischem Ammoniak glatt in Oxamid und Dichloracetamid zerlegt (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1309).

$\alpha.\alpha'$-**Dibrom-$\beta.\beta'$-dioxo-adipinsäure-monoäthylester, $\alpha.\alpha'$-Dibrom-ketipinsäure-monoäthylester** $C_8H_8O_6Br_2 = HO_2C\cdot CHBr\cdot CO\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten Lösung von Ketipinsäurediäthylester in Schwefelkohlenstoff mit

überschüssigem Brom (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A*. **249**, 193). — Tafeln (aus Chloroform). Zersetzt sich oberhalb 70°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform. Wird durch Sodalösung zersetzt.

α.α.α'.α'-Tetrabrom-β.β'-dioxo-adipinsäure-diäthylester, Tetrabromketipinsäure-diäthylester $C_{10}H_{10}O_6Br_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Beim Eintröpfeln von Brom bis zur Sättigung in eine siedende Lösung von Ketipinsäurediäthylester in CS_2 (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A*. **249**, 195). — Prismen (aus CS_2). F: 119°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem CS_2. — Wird durch konz., alkoholisches Ammoniak schon in der Kälte in Oxamid und Dibromacetamid gespalten. Leitet man in die siedende ätherische Lösung des Esters nur so lange Ammoniakgas, als noch Oxamid sich abscheidet, so entstehen Oxamid und Dibromessigsäureäthylester.

2. ***3-Methylsäure-pentandion-(2.4)-säure-(1), α.γ-Dioxo-butan-α.β-dicarbonsäure, α'-Oxo-α-acetyl-bernsteinsäure, Acetyl-oxalessigsäure*** $C_6H_6O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C(OH):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Neben „Acetoxy-fumarsäurediäthylester" (S. 469) bei 14-stündigem Stehen eines allmählich mit 17,2 g Acetylchlorid versetzten Gemisches von 41,3 g Natrium-Oxalessigester und 160 g absolutem Äther; man nimmt den Ester in Natronlauge auf und entfernt beigemengten Oxalessigester durch fraktionierte Destillation im Vakuum (NEF, *A*. **276**, 220). — Öl. Kp_{10}: 134—136°. — Kräftige Säure. Liefert bei der Einw. der äquimolekularen Menge Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung das bei 72—73° schmelzende Monophenylhydrazon des Dioxyweinsäureesters (Syst. No. 2051) (RABISCHONG, *Bl*. [3] **31**, 93). — Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt (N.).

α'-Oximino-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Neben anderen Produkten aus Acetylbernsteinsäurediäthylester durch rote rauchende Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 20° (SCHMIDT, WIDMANN, *B*. **42**, 1879). Durch Umlagerung von α'-Nitroso-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester (s. u.) beim Stehen, besonders im Sonnenlicht (SCHM., W., *B*. **42**, 1870, 1900). — Fast farbloses Öl. Kp_{35}: 100—105°.

α'-Nitroso-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NO)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 803.

α'-Imino-α-acetyl-bernsteinsäure-äthylester-amid $C_8H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von α'-Imino-α-acetyl-bernsteinsäure-äthylester-nitril (s. u.) mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf 60° (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A*. **332**, 134). — Blättchen. F: 142°. Löslich in Aceton.

α'-Imino-α-acetyl-bernsteinsäure-äthylester-nitril, α-[Iminocyanmethyl]-acetessigsäure-äthylester, β-Imino-α-acetyl-β-cyan-propionsäure-äthylester, „Dicyanacetessigester" $C_8H_{10}O_3N_2 = NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formeln.

a) α-Form, „α-Dicyanacetessigester" $C_8H_{10}O_3N_2$. *B*. Durch Einleiten von Dicyan in eine 20—30%ige alkoholische Acetessigesterlösung bei 0° in Gegenwart von etwas Natriumäthylat, neben β.β'-Diimino-α.α'-diacetyl-adipinsäureester (W. TRAUBE, *B*. **31**, 2942; vgl. W. T., BRAUMANN, *A*. **332**, 133). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. Reichlich löslich in heißem Benzol und Alkohol, wenig in heißem Wasser. Leicht löslich in wäßr. Alkali (W. T., *B*. **31**, 2942). — Geht mit Eisessig oder mit alkoholischer Salzsäure in „β-Dicyanacetessigester" (s. u.), in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Äthylanilin oder sekundären aliphatischen Basen in „γ-Dicyanacetessigester" (S. 837) über (W. T., B., *A*. **332**, 134). Gibt mit alkoholischem Ammoniak das Ammoniakadditionsprodukt $C_8H_{13}O_3N_3$ (s. u.) (W. T., B., *A*. **332**, 134). Wird durch Wasser in Gegenwart von sehr wenig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei 60° in α'-Imino-α-acetyl-bernsteinsäure-äthylester-amid (s. o.) übergeführt (W. T., B., *A*. **332**, 134). Spaltet in alkalischer Lösung bald HCN ab und liefert α-Cyan-acetessigester (W. T., *B*. **31**, 2942). Vereinigt sich bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Acetessigester zum β.β'-Diimino-α.α'-diacetyl-adipinsäure-diäthylester, mit Malonester zum β.β'-Diimino-α-acetyl-α'-carbäthoxy-adipinsäure-diäthylester (W. T., *B*. **31**, 2942).

Verbindung $C_8H_{13}O_3N_3$, vielleicht $H_2N\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Aus „α-Dicyanacetessigester" und alkoholischem Ammoniak (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A*. **332**, 134). — Gelblichweiße Krystalle. Zersetzt sich bei 209—211° unter Dunkelfärbung. — Spaltet beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser Ammoniak ab.

b) β-Form, „β-Dicyanacetessigester" $C_8H_{10}O_3N_2$. *B*. Aus „α-Dicyanacetessigester" durch die 5-fache Gewichtsmenge Eisessig oder durch HCl-haltigen absoluten Alkohol (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A*. **332**, 136). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 178°.

Verbindung $C_{14}H_{17}O_5N_5$. *B.* Beim Sättigen einer verdünnten alkoholischen Lösung des „β-Dicyanacetessigesters" mit Ammoniakgas (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, **137**). — Fast farblose Krystalle. F: 219°.

c) γ-Form, „γ-Dicyanacetessigester" $C_8H_{10}O_3N_2$. *B.* Aus „α-Dicyanacetessigester" in Alkohol in Gegenwart von Äthylanilin oder sekundären aliphatischen Basen (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, 137, 138). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 211°.

Verbindung $C_9H_{12}O_3N_2$. *B.* Beim Kochen von „γ-Dicyanacetessigester" mit CH_3I und Natriumäthylatlösung (W. T., B., *A.* 332, 138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—113°.

4. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_6$.

1. ***Heptandion-(2.4)-disäure, α.γ-Dioxo-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α.γ-Dioxo-pimelinsäure, α.γ-Diketo-pimelinsäure, δ-Oxal-lävulinsäure*** $C_7H_8O_6$ $= HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen ihres Diäthylesters (s. u.) mit Schwefelsäure (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 625). — F: 100° bis 125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Wasser, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt bei der Destillation in CO_2, CO und Lävulinsäure. Beim Erhitzen mit Kalilauge wird Oxalsäure abgespalten. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — $Ag_2C_7H_6O_6$. Nädelchen, die sich bald dunkel färben.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *Darst.* Man übergießt 1 Mol.-Gew. trocknes Natriumäthylat mit 10 Tln. absolutem Äther, fügt unter Schütteln etwas über 1 Mol.-Gew. Diäthyloxalat und nach 12 Stunden 1 Mol.-Gew. Lävulinsäureäthylester hinzu; nach einigen Tagen schüttelt man unter Kühlung mit Wasser, hebt den Äther ab, säuert die wäßr. Schicht an und schüttelt sie mit Äther aus (W. WISLICENUS, *B.* 21, 2583). — Dickliches Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt. F: 19° (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 624). Kp_{27}: 198° (W. W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (W. W.). — Liefert bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von CO und Hinterlassung von Kohle eine lävulinesterähnlich riechende Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck bei etwa 105° siedet, keine $FeCl_3$-Reaktion gibt und sich mit Phenylhydrazin zu leicht veränderlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 112° vereinigt (W. W., G., M.). Geht bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und dann mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in normale Pimelinsäure über (W. W., G., M.). — Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt (W. W.). — $KC_{11}H_{15}O_6$. Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmilzt bei 180—183° unter lebhafter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser (W. W.). — $Cu(C_{11}H_{15}O_6)_2$. Dunkelgrüne Nädelchen (aus siedendem absolutem Alkohol). Schmilzt zwischen 190° und 200° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Alkohol (W. W.).

2. ***Heptandion-(2.6)-disäure, α.ε-Dioxo-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α.α'-Dioxo-pimelinsäure, α.α'-Diketo-pimelinsäure*** $C_7H_8O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Methylenbisoxalessigester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 314) mit verdünnter Salzsäure (BLAISE, GAULT, *C. r.* **139**, 138; *Bl.* [4] 1, 32, 78). Durch Kochen von Methylenbisoxalessigsäuredianhydrid $[CO\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH]_2CH_2$ (Syst. No. 2798) mit der 2—3-fachen Menge Wasser bis zum Eintritt der Lösung (B., G., *Bl.* [4] 1, 30, 78). — Farblose Krystalle (aus heißem Eisessig oder aus Essigester unter Zusatz einiger Tropfen Benzol). Schmilzt bei 127° unter Zersetzung (B., G., *Bl.* [4] 1, 78). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol (B., G., *Bl.* [4] 1, 78). — Geht bei der Reduktion durch Natriumamalgam in eine (nicht rein erhaltene) Säure über, die bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Pimelinsäure liefert (B., G., *Bl.* [4] 1, 85). Geht durch Wasserabspaltungsmittel leicht in Pyran-α.α'-dicarbonsäure $H_2C<\substack{CH:C(CO_2H)\\CH:C(CO_2H)}>O$ über (B., G., *C. r.* **139**, 138). — $Na_2C_7H_6O_6$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (B., G., *Bl.* [4] 1, 78).

Heptandioxim-(2.6)-disäure, α.α'-Dioximino-pimelinsäure $C_7H_{10}O_6N_2 = CH_2[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus α.α'-Dioxo-pimelinsäure und salzsaurem Hydroxylamin (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 83). — Krystalle. F: 175° (Zers.). Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Geht unter dem Einfluß von siedendem Wasser in Glutarsäuredinitril über.

Disemicarbazon der α.α'-Dioxo-pimelinsäure $C_9H_{14}O_6N_6 = CH_2[CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus α.α'-Dioxo-pimelinsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 82). — Krystalle mit $2H_2O$. Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Kaliumdicarbonatlösung.

a.a'-**Dioxo-pimelinsäure-dimethylester** $C_9H_{12}O_6 = CH_2(CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen der freien Säure mit überschüssigem Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 140—150° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 78). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 62°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol.

Disemicarbazon des *a.a'*-**Dioxo-pimelinsäure-dimethylesters** $C_{11}H_{18}O_6N_6 = CH_2[CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus *a.a'*-Dioxo-pimelinsäure-dimethylester in Alkohol und salzsaurem Semicarbazid in Natriumacetatlösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 79). — Krystalle (aus Ameisensäure + Alkohol). Schmilzt bei 250—251° unter Zersetzung. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

a.a'-**Dioxo-pimelinsäure-diäthylester** $C_{11}H_{16}O_6 = CH_2(CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen der freien Säure mit überschüssigem absolutem Alkohol auf 150° oder durch 8- bis 10-stündiges Erhitzen des Methylenbisoxalessigsäure-dianhydrids $[\overline{CO\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH}]_2CH_2$ (Syst. No. 2798) mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 31, 79). — Flüssigkeit, die auch im absoluten Vakuum nicht völlig unzersetzt siedet.

Dioxim des *a.a'*-**Dioxo-pimelinsäure-diäthylesters,** *a.a'*-**Dioximino-pimelinsäure-diäthylester** $C_{11}H_{18}O_6N_2 = CH_2[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus *a.a'*-Dioxo-pimelinsäure-diäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoholischer Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 81). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 144°.

Disemicarbazon des *a.a'*-**Dioxo-pimelinsäure-diäthylesters** $C_{13}H_{22}O_6N_6 = CH_2[CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus *a.a'*-Dioxo-pimelinsäure-diäthylester in Alkohol und salzsaurem Semicarbazid in Natriumacetatlösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 80). — Krystalle (aus Ameisensäure + Alkohol). Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

3. ***3.3-Dimethylsäure-pentandion-(2.4), β.δ-Dioxo-pentan-γ.γ-dicarbonsäure, Diacetylmalonsäure*** $C_7H_8O_6 = (CH_3\cdot CO)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot CO)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Acetylmalonsäureester aus Natrium-Malonsäureester und Acetylchlorid in Gegenwart von absolutem Äther (MICHAEL, *J. pr.* [2] 37, 475). — Flüssig. Kp_{17}: 156° (M.). D_4^{20}: 1,1126 (BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142). $n_\alpha^{26,1}$: 1,44429; $n_D^{26,1}$: 1,44724; $n_\gamma^{26,1}$: 1,46063 (BR.). — Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht (unter Abspaltung einer Acetylgruppe) 3-Methyl-isoxazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $\overset{CH_3\cdot C——CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{N\cdot O\cdot CO}$ (PALAZZO, CARAPELLE, *R. A. L.* [5] 14 II, 287; *G.* 36 I, 615). Mit Phenylhydrazin und Eisessig + absolutem Alkohol entstehen Acetylphenylhydrazin und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (SCHOTT, *B.* 29, 1993).

5. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_6$.

1. ***3-Methylsäure-heptandion-(2.5)-säure-(7), β.ε-Dioxo-hexan-a.δ-dicarbonsäure, β'-Oxo-a-acetyl-adipinsäure*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Natracetessigester, verteilt in absolutem Äther, mit γ-Brom-acetessigester; es liefert mit verdünnter Schwefelsäure den freien Ester (NEF, *A.* 266, 83). — Nadeln (aus Äther). F: 65°. Sehr unbeständig. — Beim Kochen des Natriumsalzes mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht der Ester $\overset{C_2H_5\cdot O_2C\cdot C——CH}{CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. — $NaC_{12}H_{17}O_6$. Körner (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

2. ***4-Methyl-heptandion-(2.6)-disäure, a.ε-Dioxo-γ-methyl-pentan-a.ε-dicarbonsäure, a.a'-Dioxo-γ-methyl-pimelinsäure*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylidenbisoxalessigesters $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 314) oder besser durch Erhitzen des Äthylidenbisoxalessigsäuredianhydrids $[\overline{CO\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH}]_2CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 2798) mit Wasser (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 85). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Essigester und Benzol. — Geht unter dem

Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure in γ-Methyl-pyran-α.α'-dicarbonsäure über (B., G., *Bl.* [4] **1**, **141**).

4-Methyl-heptandioxim-(2.6)-disäure, α.ε-Dioximino-γ-methyl-pimelinsäure $C_8H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot CH[CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus α.α'-Dioxo-γ-methyl-pimelinsäure und salzsaurem Hydroxylamin (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **1**, 87). — Krystalle. — Geht unter dem Einfluß von siedendem Wasser in β-Methyl-glutarsäure-dinitril über.

Disemicarbazon der α.α'-Dioxo-γ-methyl-pimelinsäure $C_{10}H_{18}O_6N_6 = CH_3 \cdot CH[CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus α.α'-Dioxo-γ-methyl-pimelinsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **1**, 87). — Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei ca. 210° unter Zersetzung. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α.α'-Dioxo-γ-methyl-pimelinsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylidenbisoxalessigsäuredianhydrid $[\overline{CO \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH}]_2 CH \cdot CH_3$ (Syst. No. 2798) mit absolutem Methylalkohol am Rückflußkühler (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **1**, 87). — Flüssig. Kp_{15}: 172—176°.

3. ***2.2-Dimethyl-hexandion-(3.5)-disäure, α.γ-Dioxo-δ-methyl-pentan-α.δ-dicarbonsäure, β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintröpfeln von 10 g des zugehörigen Dimethylesters (s. u.) in eine stark gekühlte Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 12 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol und Zerlegen des innerhalb 3 Tagen abgeschiedenen Natriumsalzes mit Salzsäure unter Eiskühlung (CONRAD, *B.* **33**, 3436). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt bei 180° unter CO_2-Entwicklung. — Auch die wäßr. Lösung entwickelt bei 70° bis 80° CO_2 unter Bildung von Isobutyrylbrenztraubensäure.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 11,5 g Natriumdraht auf eine ätherische Lösung von 59 g Dimethyloxalat und 72 g α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester (CONRAD, *B.* **33**, 3432). — Flüssig. Siedet bei 270—278° unter Entwicklung von CO. D_{15}^{15}: 1,193. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol. — Addiert in Äther 1 Mol.-Gew. NH_3. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung kirschrot. — $Cu(C_{10}H_{13}O_6)_2$. Saftgrüne Prismen oder Nädelchen (aus Essigester + Petroläther). F: 128—130°. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther. — $Ca(C_{10}H_{13}O_6)_2$. Weißer voluminöser Niederschlag. Erweicht bei 115°, ist bei 125° geschmolzen. Leicht löslich in Äther. — $Co(C_{10}H_{13}O_6)_2$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 98—100°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol.

Verbindung $C_{10}H_{17}O_6N$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung des β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylesters (CONRAD, *B.* **33**, 3434). — Nädelchen. F: 110°. Leicht löslich in Wasser. Leicht veränderlich.

Monoxim des β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylesters $C_{10}H_{15}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylester und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-methylalkoholischer Lösung (CONRAD, *B.* **33**, 3435). — Nadeln (aus Wasser). F: 91°. Löslich in Äther und Alkohol.

β'-Brom-β.α'-dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylester $C_{10}H_{13}O_6Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylester und Brom in CCl_4 (C., *B.* **33**, 3436). — Gelbliches Öl, dessen Dämpfe die Augen zu Tränen reizen. — Liefert durch Kochen mit Kaliumacetat in Methylalkohol Dimethyloxalat und γ-Acetoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester. — $Cu(C_{10}H_{12}O_6Br)_2$. Grüne Nadeln (aus Äther).

4. ***3.4-Dimethylsäure-hexandion-(2.5), β.ε-Dioxo-hexan-γ.δ-dicarbonsäure, α.α'-Diacetyl-bernsteinsäure, Diacetbernsteinsäure*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen: $HO_2C \cdot C[:C(OH) \cdot CH_3] \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (Mono-enol-Form) oder $HO_2C \cdot C[:C(OH) \cdot CH_3] \cdot C[:C(OH) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$ (Di-enol-Form). Bekannt sind drei isomere Formen (KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 101).

a) α-Diacetbernsteinsäure (Mono-enol-Form oder Di-enol-Form). Nur in Form ihres Lactons (Isocarbopyrotritarsäure) $\begin{matrix} HO_2C \cdot C \text{—} CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C \cdot O \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) und ihrer Salze

bekannt. Die Salze entstehen durch 1 Minute langes Kochen von Isocarbopyrotritarsäure mit starker Kalilauge (KNORR, HABER, *B.* 27, 1159). Beim Kochen der Salze mit Wasser entsteht Acetonylaceton. — $Na_2C_8H_8O_6$. Schuppen. — $K_2C_8H_8O_6$. Nadeln.

b) Bei 185—186° schmelzende Diacetbernsteinsäure, β-Diacetbernsteinsäure. *B.* Bei raschem Erhitzen von 5 g γ-Diacetbernsteinsäure mit 15 ccm konz. Schwefelsäure auf 170° oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 106). — Würfel (aus Wasser). Schmilzt bei 185—186° unter Zersetzung. Schwerer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, als die γ-Säure.

c) Bei 160° schmelzende Diacetbernsteinsäure, γ-Diacetbernsteinsäure. *B.* Man läßt 4 Tle. des β-Diacetbernsteinsäureesters (S. 841) mit 5 Tln. 25%iger Natronlauge 8 Tage stehen, säuert dann an und schüttelt wiederholt mit Äther aus (KNORR, *B.* **22**, 170; vgl. KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 103). — Nadeln. Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Bei raschem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170° oder mit konz. Salzsäure entsteht β-Diacetbernsteinsäure (K., SCH., *A.* **293**, 106). Beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht $\alpha.\alpha'$-Dimethyl-furan-$\beta.\beta'$-dicarbonsäure (Carbopyrotritarsäure) (KN., *B.* **22**, 172). Spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° CO_2 ab (K.). Über Einw. von salpetriger Säure vgl. S. 842. — $Ag_2C_8H_8O_6$. Amorpher Niederschlag (K., SCH.). — $BaC_8H_8O_6$. Krystalle (K.).

Diacetbernsteinsäure-monoäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_7H_9O_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entstand einmal beim Verseifen von β-Diacetbernsteinsäurediäthylester (S. 841) (KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 103). — Blättchen (aus 2 Tln. Äther und 1 Tl. Alkohol). Schmilzt bei 150—152° unter Zersetzung. Schwer löslich in Äther und in kaltem Wasser.

Diacetbernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_8O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Für den Diacetbernsteinsäureester sind 3 desmotrop-isomere Formeln in Betracht zu ziehen:

I.	II.	III.
$CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$CH_3\cdot C(OH):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$CH_3\cdot C(OH):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$CH_3\cdot CO$——$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$CH_3\cdot C(OH):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
Diketo-Form	Mono-enol-(Keto-Enol-)Form	Di-enol-Form.

Da jede von diesen überdies die Bedingungen für das Auftreten von Stereoisomerie enthält, sind im ganzen 13 isomere Formen (6 aktive und 7 inaktive) denkbar. Bisher ist die Isolierung von 5 isomeren Estern gelungen[1]). Von diesen werden α_1, α_2, α_3 von KNORR (*A.* **306**, 333; *B.* **37**, 3492) als Enolformen, β und γ als Ketoformen betrachtet. Sie liefern in Lösungen und im Schmelzfluß identische „allelotrope" Gemische. In den Lösungen wurden die α_1-, α_2- und α_3-Form und die β-Form nachgewiesen, im Schmelzfluß α_1, α_3 und β; die γ-Form hat zu große Umwandlungsgeschwindigkeit, um unter diesen Umständen nachweisbar zu sein. Die Stabilitätsgrenzen scheinen mit den Schmelzpunkten zusammenzufallen. In den β-Ester gehen alle anderen Formen beim Erhitzen über, solange die Temperatur unter dem Schmelzpunkt des β-Esters bleibt, weil aus allen diesen Schmelzen die höchstschmelzende (β-)Form auskrystallisiert. Trotzdem ist β nicht die relativ beständigste Form, weil es in dem über 90° hergestellten Schmelzfluß nur zu zwei Fünfteln vorhanden ist, während die Enolformen drei Fünftel ausmachen. Die Ketisierung der Enolformen (zum γ-Ester) findet schnell durch Schütteln mit etwas verdünnter Sodalösung statt. Überschüssiges Alkali führt die Ketoester in Salze der Enolformen über (KNORR, *A.* **306**, 332; vgl. *A.* **293**, 86). Keine der verschiedenen Formen des Diacetbernsteinsäureesters gibt mit Ammoniakgas in Äther einen Niederschlag (KNORR, *B.* **37**, 3489; K., HÖRLEIN, *B.* **37**, 3490).

a) α_1-Form des Diacetbernsteinsäureesters (Einheitlichkeit fraglich). *Darst.* Aus dem flüssigen Enolgemisch, welches man aus dem β-Ester durch Erhitzen mit Äther auf 100° erhält, durch Ausfrierenlassen der festen α_2- und α_3-Ester (KNORR, *A.* **306**, 370; vgl. auch K., HÖRLEIN, *B.* **37**, 3492). — Öl. n_D^{20}: 1,45—1,46. In Wasser sehr wenig löslich, in den meisten organischen Mitteln sehr leicht; löslich in 10 Tln. Ligroin. — Zeigt, frisch bereitet, braune $FeCl_3$-Reaktion. Geht durch wenig 10%ige Sodalösung rasch in den γ-Ester über (K.). Beim Stehen in der Kälte entsteht langsam, in der Hitze schneller der β-Ester; intermediär entsteht der α_2-Ester, da die braune Eisenreaktion intermediär in eine violette übergeht.

b) α_2-Form des Diacetbernsteinsäureesters. *Darst.* Aus dem flüssigen Enolgemisch, das durch Erhitzen des β-Esters mit Äther auf 100° entsteht, erhält man durch Ausfrierenlassen im Kältegemisch als Krystallkuchen ein Gemisch von α_2- und α_3-Ester, welches bei Zimmertemperatur wieder teilweise flüssig wird; der feste Teil ist nun vorwiegend α_3-Ester, der flüssige vorwiegend α_2-Ester. Weitere Reinigung wird durch vorsichtige Krystallisation aus Ligroin erreicht (KNORR, *A.* **306**, 373). — Krystalle. F: 20—22°. n_D^{20}: 1,4545.

---

[1]) Nach einer vorläufigen Ankündigung (*B.* **37**, 3491) ist es KNORR gelungen, im ganzen 7 isomere Ester zu isolieren. Zur Konstitution derselben vgl. auch die nach dem für die 4. Aufl. geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) erschienene Arbeit von KNORR, *B.* **44**, 1154.

In organischen Mitteln (auch Ligroin) sehr leicht löslich. — Gibt eine tiefviolette $FeCl_3$-Reaktion. Ist der labilste der Enolester. Geht beim Stehen, sowie durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in den β-Ester über. Beim Schütteln mit Sodalösung wird der γ-Ester gebildet. — Das Natriumsalz, aus der alkoholischen Lösung des frisch bereiteten Esters durch konz. Natriumäthylatlösung abgeschieden, liefert mit Säuren α_2-Ester zurück.

c) α_3-Form des Diacetbernsteinsäureesters. *Darst.* Aus dem β-Ester durch Schmelzen oder Erhitzen mit Äther auf 100°; über Trennung von den gleichzeitig entstehenden Enolisomeren s. den α_2-Ester (KNORR, *A.* **306**, 375). — Derbe Prismen (aus Ligroin). F: 31—32°. n_D^{20}: 1,4392. In Wasser fast unlöslich, löslich in 2,9 Tln. Ligroin, sehr leicht in organischen Mitteln. — Zeigt keine Eisenchloridreaktion. Ist bei Zimmertemperatur unveränderlich. Wird bei höherer Temperatur und durch Sodalösung bei 35° sehr leicht ketisiert; sekundär entstehen dann die anderen α-Ester.

d) Enol-Präparat (genannt α_4-Ester) aus dem Dinatriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters. *Darst.* Durch Auflösen des β-Esters (s. u.) in Natronlauge, Eingießen der Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure und Ausäthern des abgeschiedenen Esters (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **37**, 3492). — Öl. — Gibt die Enolreaktion mit $FeCl_3$ (K., H.). Wird durch Acetylchlorid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur ketisiert (MICHAEL, MURPHY, *A.* **363**, 105). Gibt mit p-Nitro-antidiazobenzolhydrat p-Nitro-benzolazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 2092) (DIMROTH, *B.* **40**, 2410).

e) β-Form des Diacetbernsteinsäureesters, meist „Diacetbernsteinsäureester" schlechthin genannt. Ist diejenige Form, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit und ihres hohen Schmelzpunktes dem Experimentator stets in die Hände fällt (KNORR, *A.* **306**, 339). — *B.* Bei der Einw. von Jod auf Natracetessigester (RÜGHEIMER, *B.* **7**, 892). Aus Natracetessigester und α-Brom-acetessigester (NEF, *A.* **266**, 88). Aus allen anderen Formen des Diacetbernsteinsäureesters beim Aufbewahren, in Lösungen und im Schmelzfluß unterhalb 90° (KNORR, *A.* **306**, 339). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch aus 5 g Natriumdraht und 150 g absolutem Äther in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß mit 25 g Acetessigester; sobald alles Natrium verschwunden ist, fügt man unter gutem Schütteln allmählich eine Lösung von 20 g Jod in absolutem Äther hinzu, filtriert, wenn die Farbe des Jods nicht mehr sofort verschwindet und verdampft den Äther; der zurückbleibende Diacetbernsteinsäureester wird nach dem Erstarren und Abpressen auf Ton aus warmer 50%iger Essigsäure umkrystallisiert (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 48; vgl. ferner HARROW, *A.* **201**, 144; KN., HABER, *B.* **27**, 1155).

Krystallisiert aus Alkohol monoklin-prismatisch in rhombenförmigen Tafeln [D^{20}: 1,209 (NAUMANN, *Z. Kr.* **33**, 152)] (bei langsamem Krystallisieren) oder in Nadeln [D^{20}: 1,176 (NAU.)] (bei raschem Krystallisieren) (MUTHMANN, *A.* **266**, 88; NAU.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 511). F: 89—90° (KN., *A.* **306**, 352; vgl. KN., *A.* **293**, 87 Anm. 30). — β-Diacetbernsteinsäureester ist schwerer löslich als die anderen Formen des Diacetbernsteinsäureesters (KN., *A.* **306**, 339). 1 Tl. löst sich bei 20° in 16,5 Tln. absolutem Alkohol, in 5,0 Tln. absolutem Äther, in 4,1 Tln. Benzol, in 3,3 Tln. Aceton, in 2,3 Tln. Chloroform, in 122,5 Tln. Ligroin (Kp: 50—60°), in 27,9 Tln. Äthylenbromid (KNORR, *A.* **306**, 356). — Ultraviolette Absorption der alkoholischen Lösung mit und ohne Zusatz von Natriumhydroxyd bei verschiedenen Verdünnungen: BALY, DESCH, *Soc.* **87**, 780.

β-Diacetbernsteinsäureester wird in Lösungen teilweise, bis zum Eintritt eines Gleichgewichts, enolisiert (KNORR, *A.* **306**, 356); Isomerisierung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: MICHAEL, HIBBERT, *B.* **41**, 1085. Durch tertiäre Basen, z. B. Triäthylamin, wird die β-Form des Diacetbernsteinsäureesters in die γ-Form (S. 843) umgewandelt (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 60; MI., *B.* **39**, 210). Lagert sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade, schneller bei 150°, zu drei Fünfteln in Enolformen um (KNORR, *A.* **306**, 352). Beginnt oberhalb 150° sich zu zersetzen (KN., *A.* **306**, 355). Beim Erhitzen des reinen Esters auf 170—190° erfolgt Spaltung in Isocarbopyrotritarsäureester

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{---}CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot O\cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 2620) und Alkohol; daneben entstehen in geringer Menge Carbopyrotritarsäureester

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$$

und Pyrotritarsäureester

$$\begin{array}{l} CH\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$$

(KN., *B.* **22**, 159; KNORR, HABER, *B.* **27**, 1157). Diacetbernsteinsäureester zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, CO_2, Pyrotritarsäureester und Carbopyrotritarsäureester bezw. freie Carbopyrotritarsäure (HARROW, *A.* **201**, 145). Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäure liefert er Carbopyrotritarsäureester (KN., *B.* **17**, 2866). Gibt mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,525) bei 0° den 5-Methyl-isoxazol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, bei 25° β-Oximino-$\alpha.\beta$-diacetyl-propionsäure (?) (S. 827) (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **41**, 1255; **42**, 1877); KNORR, HABER (*B.* **27**, 1162) erhielten mit rauchender Salpetersäure (D: 1,54) sowie mit nitrosen Gasen in

Äther eine Verbindung $C_9H_{11}O_5N$ (S. 843). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf den festen Ester entsteht α'-Nitroso-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1900). Diacetbernsteinsäureester läßt sich durch elektrochemische Reduktion in Diäthylbernsteinsäureester verwandeln (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2550). Er liefert in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat (JUST, *B.* **18**, 2636) oder in ätherischer Lösung durch Einw. von Natrium (KN., *A.* **293**, 90) ein krystallinisches Natriumsalz, das vakuumtrocken die Zusammensetzung $Na_2C_{12}H_{16}O_6$ besitzt und in wäßr. Lösung mit Schwefelsäure den α_4-Ester liefert (KN., *B.* **37**, 3492; *A.* **306**, 362). Beim Behandeln dieses Natriumsalzes mit Jod entsteht der „Diacetylfumarsäure-diäthylester" (S. 849) (JUST, *B.* **18**, 2636). Konz. Natronlauge verseift den Diacetbernsteinsäureester zu γ-Diacetbernsteinsäure (s. S. 840, s. ferner Säure $C_7H_{10}O_4$ auf S. 843) (KN., *B.* **22**, 170). Diacetbernsteinsäureester liefert beim Behandeln mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge (KN., *B.* **22**, 168, 2100) oder beim Kochen mit Pottaschelösung (KN., *B.* **33**, 1219) CO_2, Acetonylaceton und Alkohol. Beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht Isocarbopyrotritarsäureester (KN., HABER, *B.* **27**, 1158). Diacetbernsteinsäureester liefert nach mehrstündigem Stehen in wäßr. Alkali mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure neben einer Verbindung $C_6H_9O_3N$, die bei 75° schmilzt und bei 185—188° siedet, das 3.4-Dioxim des Hexantetrons-(2.3.4.5) (THAL, *B.* **25**, 1724; vgl. PILOTY, QUITMANN, *B.* **42**, 4702). Er vereinigt sich mit Ammoniak in Äther zum Monoimid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, welches leicht Wasser verliert und in 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester übergeht, der auch direkt durch Auflösen von Diacetbernsteinsäureester in konz. wäßr. Ammoniak erhalten werden kann (KN., *B.* **18**, 302, 1559; KN., RABE, *B.* **33**, 3801). Er liefert mit Hydroxylamin 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und Bis-[3-methyl-isoxazolon-(5)]

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}CH\cdot CH\text{——}C\cdot CH_3 \\ \quad N\cdot O\cdot CO \quad CO\cdot O\cdot N \end{array}$$

(Syst. No. 4641) (KN., *A.* **236**, 296, 298; vgl. *B.* **22**, 162). Geht durch Erhitzen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in Eisessiglösung in Bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäureester]

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}C(CH_3) \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}C(CH_3) \end{array}\!\!>N-N<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3){=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C(CH_3){=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

über (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 2699); mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung entstehen 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und 3.6-Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester

$$\begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C:N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 3667) (BÜ., v. KRAFFT, *B.* **35**, 4312), mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung entsteht das Cyclohydrazid der 3.6-Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbonsäure-(4.5)

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot NH\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \\ \quad C\text{——————}C \\ \quad CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 4138) (BÜ., *B.* **37**, 91). — Diacetbernsteinsäureester gibt mit Formhydrazid in alkoholischer Lösung den 1-Formylamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (BÜ., KLEMANN, *B.* **40**, 4757). Analog entsteht bei der Kondensation mit Oxalsäuredihydrazid Oxalyl-bis-[amino-dimethyl-pyrroldicarbonsäureester]

$$\left[\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}C(CH_3) \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}C(CH_3) \end{array}\!\!>N\cdot NH\cdot CO-\right]_2$$

(BÜ., *B.* **38**, 3914), mit Malonsäuredihydrazid Malonyl-bis-[amino-dimethyl-pyrroldicarbonsäureester] (BÜ., WEIDLICH, *B.* **39**, 3372). Durch Kondensation mit Semicarbazid entsteht 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (BÜ., *B.* **38**, 2366); analog verläuft die Reaktion mit 4-Phenyl-thiosemicarbazid (BÜ., SAUTERMEISTER, *B.* **39**, 649). Diacetbernsteinsäureester verbindet sich sehr leicht mit primären Aminen (meist in essigsaurer Lösung) zu N-substituierten 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylestern, so entsteht z. B. mit Methylamin der N-Methyl-dimethyl-pyrroldicarbonsäureester (KNORR, *B.* **18**, 303), mit Anilin der N-Phenyl-dimethylpyrroldicarbonsäureester (KN., *B.* **18**, 303), mit α-Camphylamin der N-α-Camphyl-dimethyl-pyrroldicarbonsäureester (BÜ., *B.* **38**, 190), mit Glykokoll der N-Carboxymethyl-dimethylpyrroldicarbonsäureester (KN., *A.* **236**, 314). Beim Erhitzen mit p-Phenetidin entstehen je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur N-[p-Äthoxy-phenyl]-dimethylpyrroldicarbonsäureester, N-[p-Äthoxy-phenyl]-dimethyl-pyrroldicarbonsäure-[p-äthoxy-phenyl]-imid

$$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N<\!\!\begin{array}{l} CO\cdot C:C(CH_3) \\ CO\cdot C:C(CH_3) \end{array}\!\!>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$$

(Syst. No. 3590), $\alpha.\alpha'$-Bis-[di-p-phenetidino-äthyl]-bernsteinsäure-diäthylester $CH_3\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1849) oder $\alpha.\alpha'$-Bis-[di-p-phenetidino-äthyl]-bernsteinsäure-di-p-phenetidid $CH_3\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1849) (ROSSI, *G.* **36** II, 868). Aus Diacetbernsteinsäureester und 3-Amino-1.2.4-triazol in siedendem Eisessig entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH-NH \\ N\text{——}N \end{array}\!\!>C-N<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(BÜ., HAAS, *B.* **42**, 4644). Diacet-

bernsteinsäureester verbindet sich beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. 2.4-Diamino-toluol in Eisessig zu dem Ester $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N<\begin{matrix}C(CH_3)=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C(CH_3)=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$; erhitzt man überschüssigen Diacetbernsteinsäureester mit 2.4-Diamino-toluol in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 150° bis 160°, so entsteht Toluylen-bis-[dimethylpyrroldicarbonsäureester] $CH_3\cdot C_6H_3[NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$ (KN., A. **236**, 311, 313; vgl. BÜ., B. **33**, 2364). Durch Reaktion von Diacetbernsteinsäureester mit Phenylhydrazin können entstehen: N-Anilino-dimethyl-pyrroldicarbonsäureester $C_6H_5\cdot NH\cdot N<\begin{matrix}C(CH_3)=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C(CH_3)=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3276), Diacetbernsteinsäureester-bis-phenylhydrazon $[C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)-]_2$ (Syst. No. 2051) und Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $\left[C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}N=C\cdot CH_3\\ CO-CH-\end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 4138) (KN., BÜ., B. **17**, 2057; KN., B. **18**, 305 Anm. 1; A. **236**, 295; **238**, 168). Diacetbernsteinsäureester reagiert mit Benzoldiazoniumsalz in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (infolge von Enolisierung, vgl. DIMROTH, B. **40**, 2408) unter Bildung von α-Benzolazo-α.α'-diacetylbernsteinsäureester (Syst. No. 2092) (BÜLOW, SCHLESINGER, B. **32**, 2881). Dagegen reagiert der nicht enolisierte Diacetbernsteinsäureester nicht mit Diazoverbindungen, z. B. nicht mit p-Nitro-antidiazobenzolhydrat in Alkohol (DI., B. **40**, 2407, 2411). Behandelt man die aus Diacetbernsteinsäureester erhältliche Natriumverbindung (S. 842) mit Benzoylchlorid, so entsteht Bis-[benzoyloxyäthyliden]-bernsteinsäure-diäthylester $[CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)-]_2$ (PAAL, HÄRTEL, B. **30**, 1994).

Verbindung $C_9H_{11}O_5N$. B. Beim Behandeln von β-Diacetbernsteinsäurediäthylester mit rauchender Salpetersäure (D: 1,54) oder mit nitrosen Gasen in Äther (KNORR, HABER, B. **27**, 1162). — Säulen (aus Alkohol). F: 55°. Unlöslich in Natronlauge.

Säure $C_7H_{10}O_4$. B. Beim Verseifen von β-Diacetbernsteinsäureester mit starker Natronlauge entstehen γ-Diacetbernsteinsäure und ein Sirup, der bei der Destillation die Säure $C_7H_{10}O_4$ liefert (KNORR, SCHMIDT, A. **293**, 103 Anm.). — Nadeln (aus Wasser). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Eisessig und kaltem Wasser.

f) γ-Form des Diacetbernsteinsäureesters. *Darst.* Durch plötzliche Ketisierung der Enolester α_1, α_2, α_3 mittels verdünnter Alkalien, am besten Sodalösung von 10% (KNORR, A. **306**, 379). Durch Einw. von Triäthylamin auf die ätherische Lösung des β-Esters (MICHAEL, SMITH, A. **363**, 60, 61). — Nädelchen (aus Ligroin bei sehr niedriger Temperatur). Schmilzt, frisch abgepreßt, bei 68°, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 74° (K.). Ist bei 20° löslich in 3,81 Tln. Alkohol und in 15,3 Tln. Ligroin (K.). — Verwandelt sich beim Aufbewahren in den β-Ester (K.). Enolisiert sich in Lösung sehr rasch (K.). Geht durch Einw. von Acetylchlorid in Äther in den β-Ester über (MICHAEL, B. **39**, 210; M., MURPHY, A. **363**, 105). Zeigt keine Eisenchloridreaktion (K.).

Diacetbernsteinsäure-diäthylester-monoimid $C_{12}H_{19}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Durch Einleiten von NH_3 in eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung von β-Diacetbernsteinsäurediäthylester (KNORR, RABE, B. **33**, 3802). — Krystalle. — Verliert bei längerem Liegen an der Luft, rasch beim Erwärmen 1 Mol. H_2O und geht in 2.5-Dimethyl-pyrroldicarbonsäure-(3.4)-diäthylester über (K., R.). Durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat entsteht das Cyclohydrazid der 3.6-Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 4138) (K., R.; vgl. BÜLOW, B. **37**, 91).

5. ***3-Äthylon-3-methylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), α.α-Diacetyl-bernsteinsäure, asymm. Diacetbernsteinsäure*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C(CO\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CO\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5(?)$. B. Aus Monoacetylbernsteinsäureester, Natrium und Acetylchlorid in siedendem Äther (v. MEYER, FRIESSNER, J. pr. [2] **65**, 532). — Gelbliches Öl. Kp: 275°.

6. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_6$.

1. ***Nonandion-(4.5)-disäure, γ.δ-Dioxo-heptan-α.η-dicarbonsäure, γ.δ-Dioxo-azelainsäure*** $C_9H_{12}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$.

Nonanon-(5)-oxim-(4)-disäure $C_9H_{13}O_6N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. B. Aus der Säure $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CH_2 \text{———} CO\end{matrix}$ und $NaNO_2$ in Wasser (v. PECH-

MANN, SIDGWICK; *B.* 37, 3826). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther + Ligroin). F: 133—136° (Zers.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Essigester, schwer in Äther, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 40—50° Glutarsäure und Bernsteinsäure.

2. ***4-Äthyl-heptandion-(2.6)-disäure, α.ε-Dioxo-γ-äthyl-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α.α'-Dioxo-γ-äthyl-pimelinsäure, α.α'-Diketo-γ-äthyl-pimelinsäure*** $C_9H_{12}O_6 = C_2H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt Propylidenbisoxalessigsäuredianhydrid $C_2H_5\cdot CH[CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CO]_2$ (Syst. No. 2798) mit Wasser bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 87). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. — Geht unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure in γ-Äthyl-pyran-α.α'-dicarbonsäure über (B., G., *Bl.* [4] 1, 143).

4-Äthyl-heptandioxim-(2.6)-disäure, α.α'-Dioximino-γ-äthyl-pimelinsäure $C_9H_{14}O_6N_2 = C_2H_5\cdot CH[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der Säure und Hydroxylamin in wäßr. Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 90). — Krystalle. F: 170° (Zers.). Sehr wenig beständig. — Geht unter dem Einfluß von siedendem Wasser in β-Äthyl-glutarsäure-dinitril über.

Disemicarbazon der α.α'-Dioxo-γ-äthyl-pimelinsäure $C_{11}H_{18}O_6N_6 = C_2H_5\cdot CH[CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der Säure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 90). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: ca. 210° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und den meisten Lösungsmitteln.

α.α'-Dioxo-γ-äthyl-pimelinsäure-dimethylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von Propylidenbisoxalessigsäure-dianhydrid (Syst. No 2798) mit der 2—3-fachen Menge Methylalkohol am Rückflußkühler (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 89). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86°.

3. ***3.5-Dimethylsäure-heptandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, α.α'-Diacetyl-glutarsäure, Methylen-bis-acetessigsäure*** $C_9H_{12}O_6 = CH_2[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester, Methylen-bis-acetessigester $C_{13}H_{20}O_6 = CH_2[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 260 g Acetessigester, 80 g einer 40%igen wäßr. Formaldehydlösung und 70 ccm Alkohol (RABE, RAHM, *A.* 332, 10; vgl. KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 94; D. R. P. 74885; *Frdl.* 3, 894; RABE, ELZE, *A.* 323, 97). Aus Monochlordimethyläther und Kupferacetessigester in absolutem Äther (SIMONSEN, STOREY, *Soc.* 95, 2112). — Leicht bewegliches Öl. Nur in kleinen Portionen bei starkem Minderdruck ohne Zersetzung destillierbar (RA., RAH.; S., ST.). Kp_{10}: 178°; Kp_{20}: 193—195° (S., ST., *Soc.* 95, 2111, 2112), Kp_{35-37}: 215° bis 218° (korr.) (RA., RAH.). Schwerer als Wasser (RA., RAH.). — Geht bei der Einw. von Piperidin in 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester über (RA., RAH., *A.* 332, 13; vgl. RA., E.). Wird durch Destillation mit Wasserdampf oder Einw. von Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung in den Ester der 1-Methyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) übergeführt (KN., KL.). Liefert bei der Hydrolyse mit 10%iger Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (S., ST.). Bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak entsteht Dihydrolutidin-dicarbonsäurediäthylester (KN., KL., *A.* 281, 95; S., ST.). Durch Einw. von Hydrazin entsteht 4-Methylen-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $CH_2\left[-CH\begin{smallmatrix}CO-NH\\ C(CH_3):N\end{smallmatrix}\right]_2$ (Syst. No. 4138) (RA., E., *A.* 323, 97; RA., RAH., *A.* 332, 11 Anm.). $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung purpurviolett (S., ST.; RA., RAH.).

4. ***Oxo-carbonsäure*** $C_9H_{12}O_6$ ***von ungewisser Konstitution*** $C_9H_{12}O_6 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_{10}O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Brom-lävulinsäureester und Natracetessigester in Alkohol auf dem Wasserbade oder in absolutem Äther (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 559; vgl. KNORR, *B.* 19, 47). Aus Natracetessigester und β-Acetyl-acrylsäureester in Äther (E.). — Nädelchen (aus Wasser). F: 92°. Leicht löslich in heißem Wasser und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{17}O_5N$, beim Kochen mit Salzsäure die Säure $C_8H_{10}O_3$ (s. u.)

Säure $C_8H_{10}O_3$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters $C_{13}H_{20}O_6$ (s. o.) mit Salzsäure (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 559). — F: 93°. — $AgC_8H_9O_3$.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. ***Decandion-(4.7)-disäure, γ.ζ-Dioxo-octan-α.ϑ-dicarbonsäure, γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure, γ.γ'-Diketo-sebacinsäure, Dilävulinsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = [HO_2C\cdot$

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei 2—3-stündigem Erhitzen von 10 g δ-Furfural-lävulinsäure $\overset{CH—CH}{\underset{..}{CH}\cdot O\cdot \underset{..}{C}H\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2619) mit 20 g Alkohol und 15 g reiner konz. Salzsäure; man verdunstet das Produkt mit Salzsäure fast bis zur Trockne und verdampft den Rückstand wiederholt mit Wasser (KEHRER, HOFACKER, *A.* **294**, 167). — Schüppchen (aus siedendem Wasser). F: 156—157°. Nicht destillierbar. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Ligroin. Äther, CS_2, CCl_4 und $CHCl_3$. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure reichlich Bernsteinsäure, wenig Oxalsäure und Blausäure. Gibt mit Jod und Alkali Jodoform. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Färbt sich in alkalischer Lösung mit Nitroprussidnatrium gelbrot. — $(NH_4)_2C_{10}H_{12}O_6$. — $Ag_2C_{10}H_{12}O_6$. Käsiger Niederschlag. — $Ca(C_{10}H_{13}O_6)_2$. Pulver. — $CaC_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_{12}O_6 + H_2O$. Pulver. — $ZnC_{10}H_{12}O_6$. Silberweiße Blättchen.

Decandioxim-(4.7)-disäure, γ.γ'-Dioximino-sebacinsäure $C_{10}H_{16}O_6N_2 = [HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Man neutralisiert Decandion-(4.7)-disäure mit Natronlauge, gibt 2 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin hinzu und läßt 12—24 Stunden stehen (KEHRER, HOFACKER, *A.* **294**, 174). — Prismen. Schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser, heißem Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_6N_2$. Amorpher Niederschlag.

γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure-dimethylester $C_{12}H_{18}O_6 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus der Lösung der γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure in Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (K., H., *A.* **294**, 171). — Nadeln (aus Wasser). F: 98°. Schmeckt bitter. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Alkohol, heißem Aceton, unlöslich in kaltem Ligroin.

γ.γ'-Dioximino-sebacinsäure-dimethylester $C_{12}H_{20}O_6N_2 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Man erwärmt γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure-dimethylester mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in 96%igem Alkohol 10 Minuten auf dem Wasserbade (K., H., *A.* **294**, 176). — Prismen (aus Wasser). F: 108—109°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin.

γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure-diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* In eine Lösung von 5 g δ-Furfural-lävulinsäure (Syst. No. 2619) in 20 ccm Alkohol leitet man einen kräftigen Strom trocknen HCl; man macht den von Alkohol und HCl befreiten Rückstand, zuletzt mit Natriumcarbonatlösung, alkalisch und schüttelt wiederholt mit Äther aus (HOFACKER, KEHRER, *B.* **28**, 919). — Blättchen (aus heißem Petroläther). F: 46°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$, Benzol, schwerer in CS_2, unlöslich in Wasser.

γ.γ'-Dioximino-sebacinsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_6N_2 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Analog dem γ.γ'-Dioximino-sebacinsäure-dimethylester (s. o.). — Nädelchen. F: 129—130°. Schwer löslich in Ligroin (KEHRER, HOFACKER, *A.* **294**, 176).

2. ***3.6-Dimethylsäure-octandion-(2.7), β.η-Dioxo-octan-γ.ζ-dicarbonsäure, α.α'-Diacetyl-adipinsäure, Äthylen-bis-acetessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = [HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2-]_2$.

Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man schüttelt die ätherische Lösung des Diäthylesters (s. u.) mit verdünnter Kalilauge und säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an (PERKIN, *Soc* **57**, 228). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und α.δ-Diacetyl-n-valeriansäure-äthylester.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus 2 Mol.-Gew. Natracetessigester und 1 Mol.-Gew. Äthylendibromid (PERKIN, *Soc.* **57**, 215). — *Darst.* Man löst 46 g Natrium in 500 g absolutem Alkohol, fügt unter Kühlung ein Gemisch von 190 g Äthylendibromid und 260 g Acetessigester hinzu und kocht 5 Stunden; dem vom ausgeschiedenen Natriumbromid getrennten öligen Reaktionsprodukt werden die gleichzeitig entstandenen Nebenprodukte durch Wasserdampfdestillation entzogen. Zur Reinigung führt man den rohen Ester in die Dinatriumverbindung oder das Diimid (S. 846) über und zerlegt diese durch Salzsäure (P.). — Bleibt bei 0° flüssig; mischbar mit den meisten organischen Solvenzien, fast unlöslich in Wasser (P., *Soc.* **57**, 217). — Bei der Destillation des Esters unter 160 mm Druck entsteht ein Öl, das, nachdem unveränderter Ester mittels verdünnter Kalilauge entfernt ist, bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) $\overset{CH_3\cdot C\!=\!=\!=\!C\cdot CO\cdot CH_3}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}$ (Syst. No. 616) und geringe Mengen 1-Methyl-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 967) liefert (P., *Soc.* **57**, 231). Beim Behandeln der Dinatriumverbindung des Esters mit Jod in ätherischer Lösung wird 1.2-Diäthylon-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Syst. No. 1353a) erhalten (P.,

Soc. 51, 26). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht zunächst Octandion-(2.7) und weiter 1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) (MARSHALL, P., *Soc.* 57, 241). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Diimid $[CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2-]_2$ (s. u.) (P., *Soc.* 57, 218). — Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violettrot gefärbt (P., *Soc.* 57, 217). — $Na_2C_{14}H_{20}O_6$. *B.* Aus α.α'-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester und alkoholischer Natriumäthylatlösung in Äther (P., *Soc.* 57, 216). Amorph, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Diäthylester-diimid, α.α'-Bis-[α-imino-äthyl]-adipinsäure-diäthylester bezw. α.α'-Bis-[α-amino-äthyliden]-adipinsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4N_2 = [CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2-]_2$ bezw. $[CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei 36-stündigem Stehen des Diäthylesters mit sehr konz. alkoh. Ammoniak (PERKIN, *Soc.* 57, 218). — Tafeln oder flache Nadeln. F: 173—174°. Leicht löslich in heißem Alkohol oder Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Ammoniak und α.α'-Diacetyl-adipinsäureester.

3. ***3-Äthyl-3-methylsäure-heptandion-(4.6)-säure-(7), α.γ-Dioxo-δ-äthyl-hexan-α.δ-dicarbonsäure, α.α-Diäthyl-γ-oxal-acetessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und α.α-Diäthyl-acetessigester in Äther bei Gegenwart von Natrium (CONRAD, *B.* 33, 3438). — Öl. — Spaltet beim Destillieren CO ab unter Bildung von α.α-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rot.

4. ***4-Methyl-3.5-dimethylsäure-heptandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-δ-methyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, Äthyliden-bis-acetessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester, Äthyliden-bis-acetessigester $C_{14}H_{22}O_6 = CH_3\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *Darst.* Man läßt ein Gemisch aus 26 g Acetessigester, 2,2 g Acetaldehyd und 10 Tropfen Piperidin 8 Stunden lang bei —15° und dann 34 Stunden lang bei +5° stehen, nimmt dann mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet sie mit Natriumsulfat und dunstet den Äther ab (RABE, ELZE, *A.* 323, 99). — Nicht rein erhalten. Nicht erstarrendes, dickes Öl, das sich beim Destillieren unter vermindertem Drucke zersetzt. — Wird durch längere Einw. von alkalischen Reagenzien, z. B. Diäthylamin oder Piperidin verändert, wahrscheinlich in 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester umgelagert (R., E., *A.* 323, 87). Gibt mit alkoholischem Ammoniak Dihydrokollidin-dicarbonsäureester (R., E., *A.* 332, 19). Mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung entsteht Äthyliden-bis-methylpyrazolon $CH_3\cdot CH\left[-CH\begin{matrix}\diagup CO-NH \\ \diagdown C(CH_3):N\end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 4138) (R., E., *A.* 323, 99).

5. ***3-Methyl-4-äthylon-2-methylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), β-Methyl-γ.γ-diacetyl-propan-α.α-dicarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester-monoimid $C_{14}H_{23}O_5N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetylacetonimid (Bd. I, S. 785) und Äthylidenmalonester bei gewöhnlicher Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* 36, 2190). — Krystalle (aus Ligroin). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Die Überführung in ein Dihydropyridinderivat gelang nicht.

6. ***3.3-Dimethyl-4-äthylsäure-hexandion-(2.5)-säure-(6), Isodiketocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von α-Dioxydihydrocampholensäure $\begin{matrix}(CH_3)_2C & - & CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2 & & \end{matrix}$ (Syst. No. 1100) mit Salpetersäure (TIEMANN, *B.* 28, 2174). — F: 197°. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien ziemlich beständig.

8. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$.

1. ***4-Methyl-3.6-dimethylsäure-octandion-(2.7), β.η-Dioxo-δ-methyl-octan-γ.ζ-dicarbonsäure, β-Methyl-α.α'-diacetyl-adipinsäure*** $C_{11}H_{16}O_6 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{24}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Natracetessigester und 1 Mol.-Gew. Propylendibromid (PERKIN,

STENHOUSE, *Soc.* **61**, 74). — Flüssig. — Der rohe Ester zerfällt bei der Destillation unter 100 mm Druck unter Bildung eines Öles, das beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge 1.4-Dimethyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) $\begin{matrix} CH_3\cdot C=\!=\!=\!=C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 616), 2.4-Dimethyl-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 967) und eine Verbindung $C_{18}H_{26}O$ (s. u.) liefert. — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt.

Verbindung $C_{18}H_{26}O = \begin{matrix} CH_3\cdot C=\!=\!=\!=C\cdot CO\cdot CH:C-\!-C=\!=\!=\!=C\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \quad\quad CH_3\; CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht neben 1.4-Dimethyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) und 2.4-Dimethyl-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3), wenn roher Methyldiacetyladipinsäureester (S. 846) unter 100 mm destilliert und der unter 175 mm bei 200—220° siedende Anteil des Destillates mit alkoh. Kalilauge gekocht wird (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **61**, 77, 78). — Flüssig. Kp_{30}: 230—240°.

2. ***4-Äthyl-3.5-dimethylsäure-heptandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-δ-äthyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, Propyliden-bis-acetessigsäure*** $C_{11}H_{16}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester, Propyliden-bis-acetessigester $C_{15}H_{24}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Ist möglicherweise als 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_2H_5\cdot CH<\begin{matrix} CH(CO_2\cdot C_2H_5)-\!-\!-\!-CO \\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH) \end{matrix}>CH_2$ aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 83). — *B.* Man versetzt eine Mischung von 100 g Acetessigester und 22,3 g Propionaldehyd unter guter Eiskühlung mit 1 g Diäthylamin, fügt noch dreimal in je 12-stündigen Pausen je 1 g Base hinzu und läßt dann noch 1—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen (WALLACH, *A.* **323**, 145). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 76—78°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (W.).

9. 4-Methoäthyl-3.5-dimethylsäure-heptandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-δ-isopropyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, Isobutyliden-bis-acetessigsäure $C_{12}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Ist nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 95) möglicherweise als 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $(CH_3)_2CH\cdot CH<\begin{matrix} CH(CO_2\cdot C_2H_5)-\!-\!-\!-CO \\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH) \end{matrix}>CH_2$ aufzufassen. — *B.* Man trägt während 48 Stunden 5 g (je 1 g alle 10—12 Stunden) Diäthylamin in das auf unterhalb —10° abgekühlte Gemisch aus 100 g reinem Acetessigester und 28 g reinem Isobutyraldehyd ein und läßt 48 Stunden bei 0° stehen (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 323). — Glänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert beim Stehen mit Säuren oder Alkalien 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester, der leicht weiter in 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester übergeht (KN., *A.* **288**, 325; vgl. MERLING, *B.* **38**, 982). — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt (KN.).

10. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{20}O_6$.

1. ***3.9-Dimethylsäure-undecandion-(2.10), β.κ-Dioxo-undecan-γ.ι-dicarbonsäure, α.α'-Diacetyl-azelainsäure*** $C_{13}H_{20}O_6 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und Natracetessigester in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **40**, 3946). — Schweres, mit Wasserdampf wenig flüchtiges Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — Geht beim Kochen mit verdünnten Alkalien in Undecandion-(2.10) über.

2. ***3-[Propylon-(3²)-säure]-decanon-(2)-säure-(1), α.ε-Dioxo-γ-n-hexyl-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α.α'-Diketo-γ-n-hexyl-pimelinsäure*** $C_{13}H_{20}O_6 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt Önanthylidenbisoxalessigsäuredianhydrid $CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH[CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CO]_2$ (Syst. No. 2798) mit Wasser am Rückflußkühler (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 91). — Krystalle mit $2H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Geht unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure in γ-n-Hexyl-pyran-α.α'-dicarbonsäure über (B., G., *Bl.* [4] 1, 145).

α.α'-Dioximino-γ-n-hexyl-pimelinsäure $C_{13}H_{22}O_6N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus α.α'-Dioxo-γ-n-hexyl-pimelinsäure und salzsaurem Hydroxylamin in

Wasser (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 93). — Nadeln (aus Benzol). F: 180° (Zers.). — Geht unter dem Einfluß von siedendem Wasser in β-n-Hexyl-glutarsäure-dinitril über.

Disemicarbazon der α.α'-Diketo-γ-n-hexyl-pimelinsäure $C_{15}H_{26}O_6N_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der Säure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 93). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Alkohol + Chloroform). Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln.

α.α'-Diketo-γ-n-hexyl-pimelinsäure-dimethylester $C_{15}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen des Önanthylidenbisoxalessigsäuredianhydrids (Syst. No. 2798) mit Methylalkohol am Rückflußkühler (B., G., *Bl.* [4] 1, 92). — Flüssig. Kp_{10}: 206°.

3. ***3.7-Dimethyl-3.7-dimethylsäure-nonandion-(2.8), β.ϑ-Dioxo-γ.η-dimethyl-nonan-γ.η-dicarbonsäure, α.α'-Dimethyl-α.α'-diacetyl-pimelinsäure*** $C_{13}H_{20}O_6 = CH_2[CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_6 = CH_2[CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Ein Gemisch aus 105 g Trimethylendibromid und 144 g Methylacetessigester wird in die kalt gehaltene Lösung von 23 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol eingetragen und gut umgeschüttelt; man erwärmt 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit etwas Wasser, schüttelt mit Äther aus und fraktioniert das in den Äther Übergegangene im Vakuum (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 571). — Flüssig. Kp_{50}: 233—235°; Kp_{80}: 248—252°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — Beim Verseifen durch verdünnte alkoholische Kalilauge entstehen die stereoisomeren α.α'-Dimethyl-pimelinsäuren, α-Methyl-ε-acetyl-önanthsäure und β.ζ-Diacetyl-heptan.

4. ***4-[4²-Metho-propyl]-3.5-dimethylsäure-heptandion-(2.6), β.ζ-Dioxo-δ-isobutyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, Isoamyliden-bis-acetessigsäure*** $C_{13}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Besitzt nach RABE, ELZE (*A.* 323, 95) möglicherweise die Konstitution des 1-Methyl-3-isobutyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{<}{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \atop CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH)}{>}CH_2$. — *B.* Man trägt 6 Stunden lang stündlich je 10 Tropfen Diäthylamin oder Piperidin in ein unter —10° abgekühltes Gemisch aus 100 g Acetessigester und 33 g Isovaleraldehyd ein und läßt 18 Stunden bei 10° und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 331). — Derbe Krystalle (aus siedendem verdünntem Alkohol). F: 134—135°. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Wasser und 1-Methyl-3-sobutyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester. Bei längerem Kochen mit Kalilauge entsteht 1-Methyl-3-isobutyl-cyclohexen-(6)-on-(5).

11. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{24}O_6$.

1. ***β.ζ-Dioxo-δ-n-hexyl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, Önanthyliden-bis-acetessigsäure*** $C_{15}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{32}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Ist nach RABE, ELZE (*A.* 323, 95) möglicherweise als 1-Methyl-3-n-hexyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH{<}{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \text{———} CO \atop CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH)}{>}CH_2$ aufzufassen. — *B.* Aus 43,8 g Önanthol und 100 g Acetessigester, analog dem Isoamylidenbisacetessigester (s. o.) (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 340). — Atlasglänzende Nadeln (aus Ligroin). F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol. — Zerfällt beim Destillieren in Wasser und 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester. Das Oxim dieser Verbindung entsteht sofort bei der Einw. von Hydroxylamin auf Önanthylidenbisacetessigester. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° entsteht 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (KN., *A.* 288, 342; vgl. MERLING, *B.* 38, 982). Bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5).

2. ***3.7-Diäthyl-3.7-dimethylsäure-nonandion-(2.8), β.ϑ-Dioxo-γ.η-diäthyl-nonan-γ.η-dicarbonsäure, α.α'-Diäthyl-α.α'-diacetyl-pimelinsäure*** $C_{15}H_{24}O_6 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO \cdot CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{19}H_{32}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO \cdot CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Trimethylendibromid mit einem vorher in der Kälte bereiteten Gemisch aus 1 Mol.-Gew. (1 Tl.)

Natrium (gelöst in 12 Tln. absolutem Alkohol) und 2 Mol.-Gew. Äthylacetessigester (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 30). Man digeriert 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand durch Wasserdampf von flüchtigen Beimengungen befreit. Man schüttelt dann mit Äther aus und destilliert bezw. fraktioniert die über $CaCl_2$ entwässerte ätherische Lösung im Vakuum. — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 44—45°. Kp_{45-50}: 249—252°. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen γ.ι-Diacetyl-nonan und α-Äthyl-ε-acetyl-caprylsäure.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. **3.4-Dimethylsäure-hexen-(3)-dion-(2.5), β.ε-Dioxo-γ-hexylen-γ.δ-dicarbonsäure, „Diacetylfumarsäure"** $C_8H_8O_6 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3): C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf das Natriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters (s. S. 842) in Äther (JUST, *B.* 18, 2636). Bei 12-stündigem Kochen von α-Jod-acetessigester mit Silber (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 196). Aus Acetessigester durch Einw. von Silberoxyd (LANDER, *Soc.* 77, 741). — Seideglänzende Nadeln (aus Äther). F: 95° (SCH.), 95,5—96° (J.), 103—106° (L.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther (SCH.). — Verseifung zu Diacetfumarsäure gelang nicht (PAAL, HÄRTEL, *B.* 30, 1994). Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_3N_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C[C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5]:C$——$CO$ / $C(CH_3):N \cdot N \cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 3697) (P., H., *B.* 30, 1994; P., Privatmitteilung). Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung tiefblaue Färbung (L.).

2. **3.5-Dimethylsäure-hepten-(3)-dion-(2.6), β.ζ-Dioxo-γ-heptylen-γ.ε-dicarbonsäure, α.γ-Diacetyl-glutaconsäure, Methenyl-bis-acetessigsäure** $C_9H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester, Methenyl-bis-acetessigester $C_{13}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Acetessigester, 1 Mol.-Gew. Orthoameisenäther und 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid durch ½-tägiges Kochen; besser aus Äthoxymethylenacetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot O \cdot C_2H_5$ und Natracetessigester in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (CLAISEN, *A.* 297, 35; D. R. P. 79087; *Frdl.* 4, 1313). — Prismen (aus heißem Ligroin und CS_2). F: 96°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform. — Nicht ohne Zersetzung aufzubewahren. Starke einbasische Säure, löslich in Alkalicarbonaten. Gibt durch Erhitzen mit Ammoniumacetat und Eisessig Lutidindicarbonsäureester $CH_3 \cdot C:N \cdot C \cdot CH_3$ / $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C:CH \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat Oxytoluoldicarbonsäuremonoäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C:CH \cdot C \cdot CO_2H$ / $CH_3 \cdot C:CH \cdot C \cdot OH$. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Spuren von $FeCl_3$ blauviolett bis braunviolett.

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **Methylsäurebutanondisäure, β-Oxo-äthan-α.α.β-tricarbonsäure, Oxalmalonsäure** $C_5H_4O_7 = HO_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Triäthylester entsteht durch Einw. von Äthoxalylchlorid auf Natriummalonsäureester in Äther oder Benzol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19, 78; KURREIN, *M.* 26, 375); man verseift mit Kalilauge (K.). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt gegen 99° unter Zersetzung (K.). Spaltet bei 120—130° Kohlensäure ab (K.). — $Ca_3(C_5HO_7)_2$. Krystalle (K.).

β-Imino-α-carbäthoxy-äthan-α.β-dicarbonsäure, Oxalmalonsäure-monoäthylester-imid $C_7H_9O_6N = HO_2C \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei vorsichtigem Er-

wärmen von „Dicyanmalonäthylestersäure“ $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) mit 4-n-Natronlauge auf dem Wasserbade (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* **332**, 120). — Nädelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 134° unter Kohlensäureentwicklung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, reichlicher beim Erwärmen. — $(NH_4)NaC_7H_7O_6N$. *B.* Beim Abkühlen der Lösung von „Dicyanmalonäthylestersäure“ in wäßr. Natronlauge auf 0° (T., H., *A.* **332**, 121). Krystallblätter.

Oxalmalonsäuretriäthylester $C_{11}H_{16}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Siehe Oxalmalonsäure. — Farblose Flüssigkeit. Siedet nach BOUVEAULT (*Bl.* [3] **19**, 78) unter 10 mm Druck bei 220°, dagegen nach KURREIN (*M.* **26**, 375) unter 12 mm Druck bei 86°. Zersetzt sich bei der Destillation teilweise unter Abspaltung von CO und Bildung von Methantricarbonsäuretriäthylester (B.).

Verbindung $C_{17}H_{32}O_7N_4S_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem S-Äthyl-isothioharnstoff und Oxalmalonsäuretriäthylester in alkalischer Lösung (WHEELER, *Am.* **38**, 366). — Säulen (aus Alkohol). Schmilzt bei 181° (unter Aufbrausen). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α.β-dicarbonsäure-dimethylester, Methoxalyl-cyanessigsäure-methylester, Oxalcyanessigsäure-dimethylester $C_7H_7O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäuremethylester und Oxalsäure-methylesterchlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] **33**, 375). — F: 108°.

β-Imino-β-cyan-äthan-α.α-dicarbonsäure-monoäthylester, Iminocyanmethylmalonsäure-monoäthylester, „Dicyan-malonäthylestersäure“ $C_7H_8O_4N_2 = NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus „Dicyanmalonester“ $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (s. u.) durch alkoholische Salzsäure oder durch konz. Schwefelsäure (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* **332**, 119). — Krystalle. F: 238°. — Läßt sich durch Natriumamalgam in Aminoäthantricarbonsäuremonoamid $H_2N\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH(CO_2H)_2$, durch 4-n-Natronlauge in Iminoäthantricarbonsäuremonoäthylester $HO_2C\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ überführen.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α-carbonsäuremethylester-β-carbonsäureäthylester, Äthoxalyl-cyanessigsäure-methylester $C_8H_9O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäuremethylester und Oxalsäure-äthylester-chlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] **33**, 374). — F: 102°.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α-carbonsäureäthylester-β-carbonsäuremethylester, Methoxalyl-cyanessigsäure-äthylester $C_8H_9O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureäthylester und Oxalsäure-methylester-chlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] **33**, 375). — F: 85°.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α.β-dicarbonsäure-diäthylester, Äthoxalyl-cyanessigsäure-äthylester, Oxalcyanessigsäure-diäthylester $C_9H_{11}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureäthylester und Oxalsäure-äthylester-chlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] **33**, 372). — *Darst.* Man gibt eine Mischung äquimolekularer Mengen von Oxalester und Cyanessigester zu einer Lösung der äquimolekularen Menge Natrium in absolutem Alkohol, läßt verdunsten und versetzt mit überschüssiger Salzsäure (BERTINI, *G.* **31** I, 586). — Farblose Nadeln (aus Äther und Benzol auf Zusatz von Ligroin) (B.). F: 98° (B.), 96° (korr.) (T.). Sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser (B.). — Löslich in Alkalien, daraus durch Mineralsäuren fällbar (B.). Reagiert in alkoholischer Lösung direkt auf gewisse Metalle, wie Mg, Cu, Zn, unter Entwicklung von Wasserstoff (T.). Gibt beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin Oxalsäureäthylesterphenylhydrazid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (B.). Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ rot (T.; B.).

β-Imino-β-cyan-äthan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester, Iminocyanmethyl-malonsäure-diäthylester, „Dicyan-malonester“ $C_9H_{12}O_4N_2 = NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$.

a) α-Form, „α-Dicyanmalonester“ $C_9H_{12}O_4N_2$. *B.* Durch Einleiten von Dicyan in alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Malonesterlösung (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2946; T., HOEPNER, *A.* **332**, 118). — Nadeln (aus Benzol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Läßt sich durch Alkalien in HCN und Cyanmalonsäurediäthylester spalten (T., H.).

b) β-Form, „β-Dicyanmalonester“ $C_9H_{12}O_4N_2$. *B.* Aus dem bei 93° schmelzenden „Dicyanmalonester“ in wenig absolutem Alkohol durch starkes alkoholisches Ammoniak (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* **332**, 119). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 123°.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α-carbonsäurepropylester-β-carbonsäuremethylester, Methoxalyl-cyanessigsäure-propylester $C_9H_{11}O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäurepropylester und Oxalsäure-methylester-chlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] **33**, 375). — F: 73°.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α-carbonsäurepropylester-β-carbonsäureäthylester, Äthoxalyl-cyanessigsäure-propylester $C_{10}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$

CH_3. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäurepropylester und Oxalsäure-äthylester-chlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] 33, 374). — F: 59°.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α-carbonsäureisobutylester-β-carbonsäuremethylester, Methoxalyl-cyanessigsäure-isobutylester $C_{10}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureisobutylester und Oxalsäure-methylester-chlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] 33, 375). — F: 65°.

β-Oxo-α-cyan-äthan-α-carbonsäureisobutylester-β-carbonsäureäthylester, Äthoxalyl-cyanessigsäure-isobutylester $C_{11}H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureisobutylester und Oxalsäure-äthylester-chlorid in ätherischer Lösung (TRIMBACH, *Bl.* [3] 33, 375). — F: 58°.

β-Imino-$\alpha.\beta$-dicyan-propionsäure-äthylester, „Dicyan-cyanessigester" $C_7H_7O_2N_3 = NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in die gut gekühlte, absolut-alkoholische Lösung von Cyanessigester in Gegenwart von wenig Natriumäthylat (W. TRAUBE, SANDER, *A.* 332, 155). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 162° unter Zersetzung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_7$.

1. ***2-Methylsäure-pentanon-(3)-disäure, β-Oxo-propan-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure, β-Oxo-α-carboxy-glutarsäure, Aceton-$\alpha.\alpha.\alpha'$-tricarbonsäure*** $C_6H_6O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von (1 At.-Gew.) Natrium auf (2 Mol.-Gew.) Malonester bei 70—90°, neben Essigester, Alkohol und einer Verbindung $C_{18}H_{18}O_{11}$ (s. Bd. II, S. 580) (WILLSTÄTTER, *B.* 32, 1273, 1277). — Öl. Kp_{20}: 182—183° (korr.) (W.). D_4^{13}: 1,139 (W.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Solvenzien (W.). Ziemlich leicht löslich in verdünnten Säuren (W.). Löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Bicarbonaten (W.). Die alkoholische Lösung rötet Lackmus (W.). $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung kirschrot (W.). Liefert bei der Einw. von wäßr. Alkalien glatt Malonsäure (W.). Wird von Säuren unter Bildung von Aceton verseift (W.). Durch Destillieren des Mononatriumsalzes unter vermindertem Druck entsteht Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diäthylester (W.). Reagiert mit Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat bei 145° unter Bildung von Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (W.; vgl. MOORE, *Soc.* 85, 165).

$K_2C_{12}H_{16}O_7 + KHCO_3$ (?). Prismen (aus Alkohol + Äther) (W.). — $Cu(C_{12}H_{17}O_7)_2 + 2H_2O$. Sternförmig gruppierte, hellgrüne Nadeln, die wasserhaltig bei 83—85°, wasserfrei bei 58—60° schmelzen. Sehr leicht löslich in Äthylalkohol und Methylalkohol, leicht in Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Wasser, Ligroin (W.). — $Ag_3C_{12}H_{15}O_7$. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Silber (W.).

β-Oxo-α-cyan-glutarsäure-dimethylester, α-Cyan-aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-dimethylester $C_8H_9O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorcyan auf das Natriumsalz des Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäuredimethylesters (DERÔME, *C. r.* 132, 701). — F: 64°. — Silbersalz. Weiße, am Licht sich schwärzende Krystalle. — Kupfersalz. Grüne Krystalle. F: 145° (Zers.).

β-Oxo-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester, α-Cyan-aceton-α'-carbonsäure-α-carbonsäureäthylester $C_8H_9O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Salzsäure, neben β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester und 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3441) (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1743). — Nadeln (aus Wasser). F: 145°. Verwandelt sich bei 147° in 2.4.6-Trioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (B., R., TH., *Soc.* 85, 1746).

β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester $C_8H_{10}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Sodalösung (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1737). — Prismen (aus Wasser). F: 140°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Verwandelt sich beim Erhitzen auf 145° in 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3441). Beim Auflösen in alkoholischer Schwefelsäure bilden sich Malonsäureester, Dioxyaminopyridincarbonsäureester und α-Cyan-aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diäthylester (s. u.). Salpetrige Säure reagiert unter Bildung von β-Imino-γ-oximino-α-cyan-buttersäure-äthylester. Kochen mit Natronlauge ergibt Malonsäure. Bei der Destillation des Ammoniumsalzes im Vakuum entsteht β-Imino-α-cyan-buttersäure-äthylester. — $AgC_8H_9O_4N_2$. Weißer gelatinöser Niederschlag.

β-Oxo-α-cyan-glutarsäure-diäthylester, α-Cyan-aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diäthylester $C_{10}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester durch Auflösen in alkoholischer Schwefelsäure, neben Malonester

und 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3441) (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1737). — *Darst.* Die durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 1 Mol.-Gew. Aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylester erhaltene Mononatriumverbindung wird mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Cyanchlorid behandelt (DERÔME, *C. r.* 130, 1476). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 43—44°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Äther, Ligroin, Chloroform (D., *C. r.* 130, 1476). Refraktion und Dispersion in Toluol: HALLER, MULLER, *C. r.* 138, 444; *A. ch.* [8] 14, 132. Löslich in Sodalösung (B., R., T.). — Durch Einw. von Alkylhalogeniden auf die Silberverbindung entstehen O-Alkylderivate $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot R)$: $C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(O\cdot R)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (D., *C. r.* 132, 699). — $Cu(C_{10}H_{12}O_5N)_2$. Grüne Krystalle (D., *C. r.* 130, 1477). — $AgC_{10}H_{12}O_5N$. Weiße, am Licht sich schwärzende Krystalle (D., *C. r.* 130, 1477). — $Ba(C_{10}H_{12}O_5N)_2$. Löslich in Wasser (D., *C. r.* 130, 1477).

O-Alkyläther des α-Cyan-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylesters $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot R):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(O\cdot R)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 572.

β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stündigem Erhitzen von Cyanessigester mit Natriumäthylat in Alkohol (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 1518; vgl. BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1736). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 53°; Kp_{25}: 237° (BA., R., T.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (BA., R., T.). — Löst sich in kalter wäßr. Natronlauge unverändert (BA., R., T.). Beim Kochen mit Sodalösung entsteht der β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester (S. 851) (BA., R., T.). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Malonsäure (BA., R., T.). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich das Anhydrid des 2.4.6-Trioxy-pyridins $\begin{matrix}HO\cdot C:CH—C\cdot O\cdot C—CH:C\cdot OH\\N:C(OH)\cdot CH\quad CH\cdot C(OH):N\end{matrix}$ (Syst. No. 3157) (BA., R., T.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen β-Imino-α-cyan-glutarsäuremonoäthylester, 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3441) und α-Cyan-aceton-α.α'-dicarbonsäure-monoäthylester (S. 851) (BA., R., T.). Beim Auflösen in kalter konz. Schwefelsäure bildet sich 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (BA., R., T.). Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung mit NH_3 entsteht β-Imino-α-cyan-glutarsäureäthylesteramid $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) (BA., R., T.). Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Alkyljodid entstehen β-Imino-α-alkyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester, bei Einw. von überschüssigem Natriumäthylat und CH_3I entsteht β-Imino-α.α.α'-trimethyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester (S. 858) (BA., R., T.). Mit Jodacetonitril und alkoholischer Natriumäthylatlösung bildet sich die Verbindung $\begin{matrix}HN:C\cdot NH\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CH_2—CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2N\cdot C:N\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CH_2—CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3369) (BE., T., *Soc.* 95, 1519).

β-Imino-α-cyan-glutarsäure-äthylester-amid von DERÔME $C_8H_{11}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ oder $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (wahrscheinlich identisch mit der im folgenden Artikel behandelten Verbindung). — *B.* Bei Einw. von wäßr. Ammoniak auf die O-Alkylderivate des α-Cyan-aceton-α.α'-dicarbonsäurediäthylesters (DERÔME, *C. r.* 132, 700). — Weißer Niederschlag. F: 195°.

β-Imino-α-cyan-glutarsäure-äthylester-amid von BARON, REMFRY, THORPE $C_8H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. den vorhergehenden Artikel). *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von β-Imino-α-cyan-glutarsäurediäthylester mit NH_3 (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1744). — Nadeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — Wird durch konz. Schwefelsäure in 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester verwandelt. Liefert beim Kochen mit Sodalösung β-Imino-α-cyan-buttersäureester und 2.6-Dioxy-4-amino-3-cyan-pyridin.

β-Oxo-α-cyan-glutarsäure-äthylester-nitril, α.γ-Dicyan-acetessigsäure-äthylester $C_8H_8O_3N_2 = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chlor-α-cyan-acetessigester und einer Lösung von Kaliumcyanid in Wasser bei 50—60° (BENARY, *B.* 41, 2403). — Nadeln (aus Äther). F: 87—89°. Mäßig löslich in Wasser, schwer in Äther, leichter in Chloroform, Alkohol, Essigester. — Gibt mit Benzaldehyd und Alkali oder Piperidin als Kondensationsmittel γ-Benzal-α.γ-dicyan-acetessigester, mit Zimtaldehyd und Piperidin als Kondensationsmittel γ-Cinnamal-α.γ-dicyan-acetessigester. $FeCl_3$ erzeugt blutrote Färbung. — Kupfersalz. Grün. Schwer löslich.

2. ***3-Methylsäure-pentanon-(2)-disäure, α-Oxo-propan-α.β.γ-tricarbonsäure, Oxotricarballylsäure, Oxalbernsteinsäure*** $C_6H_6O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Kondensation von Oxalsäurediäthylester mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (W. WISLICENUS, *B.* **22**, 885). — *Darst.* Man übergießt alkoholfreies Natriumäthylat (aus 15 g Natrium bereitet) mit absolutem Äther, fügt allmählich 100 g Oxalsäurediäthylester hinzu und nach einigen Stunden 119 g Bernsteinsäurediäthylester. Nach einigen Tagen schüttelt man unter Kühlen mit Wasser, hebt die Ätherschicht ab und versetzt die wäßr. Lösung mit verdünnter Säure. Man schüttelt mit Äther aus, fügt zur ätherischen Lösung wenig Kaliumcarbonat, filtriert nach einiger Zeit und läßt das Filtrat mit einer größeren Menge festen Kaliumcarbonats stehen. Die abgeschiedene Kaliumverbindung wird durch Säure zersetzt und das erhaltene Öl im Vakuum destilliert (W., *B.* **22**, 885). — Flüssig. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt (W., NASSAUER, *A.* **285**, 3). Kp_{16}: 152°; Kp_{19}: 157°; Kp_{24}: 164° (W., N., *A.* **285**, 3). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther usw. (W., *B.* **22**, 886). Leicht löslich in Alkalien (W., *B.* **22**, 886). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Äthan-$\alpha.\alpha.\beta$-tricarbonsäure-triäthylester und CO (W., N., *B.* **27**, 797). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Oxy-tricarballylsäure-triäthylester (W., N., *A.* **285**, 7). Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2, Ameisensäure und Bernsteinsäure gespalten (W., N., *A.* **285**, 6). Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure (W., *B.* **22**, 887); ebenso beim Kochen mit 2—5%iger Schwefelsäure (W., N., *A.* **285**, 4). Liefert beim Behandeln mit Salzsäure α-Oxo-glutarsäure (BLAISE, GAULT, *C. r.* **147**, 199). Propyljodid bildet mit der Natriumverbindung des Oxalbernsteinsäureesters ausschließlich den Propyläther der Enolform dieses Esters $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot C_3H_7){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (B., G.). Oxalbernsteinsäureester gibt mit der molekularen Menge Phenylhydrazin ein Hydrazon, das beim Erhitzen auf 150—170° in den Diäthylester der 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) $\begin{matrix} OC\text{———}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3698) übergeht (W., *B.* **22**, 888).

Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt (W., *B.* **22**, 886).

Oxotricarballylsäure-äthylester-dinitril, Äthoxalylbernsteinsäuredinitril, „Äthylencyanidoxalester" $C_8H_8O_3N_2 = C_3H_3O(CN)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) α-Form, Enol-Form $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(OH){:}C(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Äthylen-dicyanid in Benzol und Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart einer absolut-alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung (W. WISLICENUS, BERG, *B.* **41**, 3761). Aus der β-Form beim Behandeln mit Natriumäthylat oder Kaliumäthylat (W., B.). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 102—103°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, heißem Benzol. Im Gegensatz zur β-Form fluoresciert die alkoholische Lösung der α-Form nicht. Die Reaktion der wäßr. Lösung ist sauer (Lackmus rötend). Leicht löslich in Natronlauge mit gelblicher Farbe. Reagiert mit NH_3 in absolutem Äther unter Bildung des Ammoniumsalzes. Mit $FeCl_3$ entsteht in Alkohol eine dunkelkirschrote Färbung Verwandelt sich beim Aufbewahren oder in Alkohol allmählich in die β-Form; schneller erfolgt die Umwandlung, wenn man einige Zeit auf den Schmelzpunkt erhitzt oder (besser) mit Wasser auf 100° erwärmt. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge oder Schwefelsäure in Oxalsäure und Bernsteinsäure gespalten. Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin das Oxim, mit salzsaurem Semicarbazid das Semicarbazon des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils. Bildet mit Phenylhydrazin und p-Brom-phenylhydrazin die entsprechenden Hydrazone. Addiert Phenylisocyanat schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abwesenheit von Alkalispuren. — $NH_4C_8H_7O_3N_2$. Blättchen (aus heißem Alkohol). Bräunt sich bei 145°, zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin. — $Cu(C_8H_7O_3N_2)_2$. Smaragdgrüne Blättchen. F: 118—121°. Wird an der Luft allmählich gelbgrün. Löslich in Alkohol. Die wenig beständige gelbgrüne Lösung gibt eine intensiv rote Reaktion mit Eisenchlorid. — Quecksilbersalz. Nädelchen. F: 130—140°. Wird an der Luft gelb.

b) β-Form, Keto-Form (?) $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$ (?). *B.* Aus der α-Form beim Aufbewahren oder beim Stehen in alkoholischer Lösung; schneller, wenn man die α-Form einige Zeit auf den Schmelzpunkt erhitzt oder (besser) mit Wasser auf 100° erwärmt (W WISLICENUS, BERG, *B.* **41**, 3762). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 154—155°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Alkohol und heißem Benzol. Die alkoholische Lösung fluoresciert blauviolett; die Fluorescenz verschwindet in der Wärme, erscheint wieder beim Abkühlen. Die Reaktion in verdünntem Alkohol ist neutral. Natronlauge löst erst bei anhaltendem Erwärmen. Reagiert nicht mit NH_3. $FeCl_3$ erzeugt keine Färbung. Wird beim Behandeln mit Natriumäthylat oder Kaliumäthylat in die α-Form umgewandelt. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge oder Schwefelsäure in Oxalsäure und Bernsteinsäure gespalten. Hydroxylamin, Semicarbazid usw. sind ohne Einw.

Reagiert bei Abwesenheit von Alkalispuren mit Phenylisocyanat erst bei Wasserbadtemperatur, bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart von Natriumacetat.

Oximino-tricarballylsäure-äthylester-dinitril, Oxim des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils $C_8H_9O_3N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus der α-Form des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils in Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (W. WISLICENUS, BERG, *B.* 41, 3767). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Semicarbazon des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils $C_9H_{11}O_3N_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus der α-Form des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils und salzsaurem Semicarbazid in Wasser (W. WISLICENUS, BERG, *B.* 41, 3767). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 162°. Zersetzt sich bei ca. 220°. Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Äther, unlöslich in Ligroin, Benzol, Wasser.

3. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_7$.

1. ***2-Methylsäure-hexanon-(3)-disäure, β-Oxo-butan-α.α.δ-tricarbonsäure, β-Oxo-α-carboxy-adipinsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Monoäthylester-mononitril, β-Oxo-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester $C_9H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Lösung der Verbindung $\begin{matrix}OC\cdot NH\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3369) in wäßr. Soda (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 1523). Aus β-Imino-α-cyan-butan-$\alpha.\gamma.\delta$-tricarbonsäure-monoäthylester $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge (B., T., *Soc.* 95, 1523). Aus β-Imino-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge (B., T., *Soc.* 95, 1535). Aus β-Methylimino-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge (B., T., *Soc.* 95, 1537). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 104°. Zersetzt sich bei 140° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten außer Petroläther. — Gibt beim Destillieren die Verbindung $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\text{———}O\end{matrix}$ (Syst. No. 2621). — $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tiefrot. — $Ag_2C_9H_9O_5N$. Weiße Krystalle.

β-Imino-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester $C_9H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $\begin{matrix}OC\cdot NH\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}$ oder der Verbindung $\begin{matrix}OC\cdot N:C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}$ mit Sodalösung (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 1534). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°. Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwicklung. — Bei schnellem Destillieren entsteht die Verbindung $\begin{matrix}OC\cdot N:C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}$. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht β-Oxo-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester (s. o.). — $AgC_9H_{11}O_4N_2$. Weißer Niederschlag. Wird am Licht schnell dunkel.

2. ***3-Methylsäure-hexanon-(2)-disäure, α-Oxo-butan-α.β.δ-tricarbonsäure, α-Oxo-β-carboxy-adipinsäure, α-Oxal-glutarsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Oxalester und Glutarsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat in ätherischer Lösung (GAULT, *C. r.* 148, 1113). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. — Zerfällt bei der Destillation, selbst unter 11 mm Druck, in CO und Propan-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure-triäthylester. Wird durch Behandlung mit Salzsäure in α-Keto-adipinsäure übergeführt. Wird durch $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung intensiv kirschrot gefärbt.

Äthylester-dinitril, α-Oxo-β.δ-dicyan-n-valeriansäure-äthylester, α-Äthoxalyl-glutarsäure-dinitril $C_9H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Eine Lösung von 5 g Trimethylendicyanid in 7,8 g Oxalsäureester wird mit 1,25 g Natriumdraht versetzt und auf 40° erhitzt (MICHAEL, *Am.* 30, 162). — Sechsseitige Prismen mit abgestumpften Enden (aus Benzol). F: 96—98°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol und Wasser, schwer in Ligroin, Äther, CCl_4. In verdünnten Alkalien unverändert löslich.

3. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanon-(4)-disäure, α-Oxo-butan-α.β.γ-tricarbonsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäureester und Brenzweinsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (BLAISE, GAULT, *C. r.* **147**, 199). — Siedet nicht unzersetzt. Löslich in Alkalicarbonaten.

4. ***2.3-Dimethylsäure-pentanon-(4)-säure-(1), γ-Oxo-butan-α.α.β-tricarbonsäure, α-Acetyl-α'-carboxy-bernsteinsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-Oxo-α-cyan-butan-α.β-dicarbonsäure-dimethylester, α-Acetyl-α'-cyan-bernsteinsäure-dimethylester $C_9H_{11}O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigsäuremethylester und Natrium-Cyanessigsäuremethylester in Methylalkohol (CHASSAGNE, *Bl.* [4] **1**, 915). — Krystalle. F: 89,5—90,5° (korr.).

γ-Oxo-α-cyan-butan-α-carbonsäureäthylester-β-carbonsäuremethylester, α-Acetyl-α'-cyan-bernsteinsäure-methyläthylester vom Schmelzpunkt 88,5—89,5° $C_{10}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigsäuremethylester und Natrium-Cyanessigsäureäthylester (CH., *Bl.* [4] **1**, 916). — Krystalle. F: 88,5—89,5° (korr.).

γ-Oxo-α-cyan-butan-α-carbonsäuremethylester-β-carbonsäureäthylester, α-Acetyl-α'-cyan-bernsteinsäure-methyläthylester vom Schmelzpunkt 93,5—94,5° $C_{10}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigsäureäthylester und Natrium-Cyanessigsäuremethylester (CHASSAGNE, *Bl.* [4] **1**, 915). — Krystalle. F: 93,5—94,5° (korr.).

γ-Oxo-α-cyan-butan-α.β-dicarbonsäure-diäthylester, α-Acetyl-α'-cyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigester und Natriumcyanessigester in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (CHASSAGNE, *Bl.* [4] **1**, 914). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 83,5—84,5° (korr.).

5. ***4-Methyl-2-methylsäure-pentanon-(3)-disäure, β-Oxo-butan-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Oxo-α-methyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure-monoäthylester $C_9H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Sodalösung, neben β-Imino-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1747). — Platten (aus Wasser). F: 145°. — Gibt beim Erhitzen auf 147° 2.6-Dioxy-4-amino-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3441). Liefert beim Kochen mit Natronlauge Malonsäure und Methylmalonsäure. Das Ammoniumsalz gibt bei der Destillation im Vakuum β-Imino-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester. — $AgC_9H_{11}O_4N_2$. Weißer gelatinöser Niederschlag.

β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylesters und Methyljodid in Alkohol (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1747). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 63°. Kp_{20}: 220°. — Wird durch Kochen *mit Sodalösung hydrolysiert zu β-Imino-α-cyan-n-valeriansäureester und β-Imino-α-methyl-α'*-cyan-glutarsäure-monoäthylester (s. o.). Ergibt beim Kochen mit Natronlauge Malonsäure und Methylmalonsäure. Liefert beim Auflösen in konz. Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-amino-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure 2.6-Dioxy-4-amino-3-methyl-pyridin. Erwärmen mit Natriumäthylat und Methyljodid ergibt β-Imino-α.α'-dimethyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester und β-Imino-α.α.α'-trimethyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester.

4. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_7$.

1. ***3-Methylsäure-heptanon-(2)-disäure, α-Oxo-pentan-α.β.ε-tricarbonsäure, α-Oxo-β-carboxy-pimelinsäure, α-Oxal-adipinsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester, Natriumäthylat und Adipinsäurediäthylester in ätherischer Lösung (WISLICENUS, SCHWANHÄUSSER, *A.* **297**, 110). — Fast farbloses, dickflüssiges Öl; nicht rein dargestellt. Siedet oberhalb 220° im Vakuum unter Abspaltung von CO und Bildung des Triäthylesters der α-Carboxy-adipinsäure. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung.

2. ***2.3-Dimethylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-pentan-α.α.β-tricarbonsäure, α-Acetonyl-α'-carboxy-bernsteinsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. EMERY, *J. pr.* [2] 53, 310. — *B.* Der Triäthylester entsteht, wenn man die warme Lösung von 10,5 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol mit 75 g Malonester, darauf mit 100 g β-Brom-lävulinsäureester versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 310; vgl. CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2286); ferner in analoger Weise durch Einw. von β-Chlor-lävulinsäureester auf Natriummalonester (C., G., *B.* 19, 43); ferner bei mehrstündigem Erwärmen von 64 g Natriummalonester, suspendiert in absolutem Äther, mit 50 g β-Acetyl-acrylsäureester (E., *J. pr.* [2] 53, 311). Man verseift den Triäthylester (11 g) durch 3-stündiges Kochen mit einer Lösung von Barythydrat (25 g in 400 g Wasser) (C., G., *B.* 19, 44). — Sirup, der bei längerem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt (C., G., *B.* 19, 44). Erweicht bei etwa 100° und schmilzt bei 121—124° (C., G., *B.* 19, 44). Zerfällt bei 160° in CO_2 und Acetonylbernsteinsäure (C., G., *B.* 19, 44; vgl. E., *J. pr.* [2] 53, 310).

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. Kp: 280—285° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2286); Kp_{11}: 188° (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 311). D^{15}: 1,097 (C., G.); D_4^{20}: 1,1322 (E.). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Acetonylbernsteinsäure (E.).

3. ***2.4-Dimethylsäure-hexanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Oxo-α-äthyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Kochen mit Sodalösung, neben β-Imino-α-cyan-n-capronsäure-äthylester (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1757). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 153°. — Verwandelt sich beim Erhitzen auf 155° in 2.6-Dioxy-4-amino-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3441) (B., R., TH., *Soc.* 85, 1760).

β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylesters und Äthyljodid in Äther (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1757). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 68°. Kp_{20}: 215°. — Liefert beim Kochen mit Sodalösung β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-monoäthylester und β-Imino-α-cyan-n-capronsäure-äthylester. Kochen mit Natronlauge ergibt Malonsäure und Äthylmalonsäure. Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure entsteht 2.6-Dioxy-4-amino-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3441) und β-Imino-α-äthyl-glutarsäure-monoäthylester.

4. ***2.4-Dimethylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure, α-Acetyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von [Methoxymethyl]-malonsäurediäthylester $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ mit Acetessigester, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (SIMONSEN, *Soc.* 93, 1786). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 197°. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Salzsäure γ-Acetyl-buttersäure. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurviolett gefärbt.

α-Acetyl-α'-cyan-glutarsäure-äthylester-amid $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen aus Formaldehyd, Acetessigester, Cyanessigester und NH_3 (GUARESCHI, *C.* 1907 I, 333). — F: 178—180°.

5. ***3.4-Dimethylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-pentan-α.β.γ-tricarbonsäure, α-Acetyl-tricarballylsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3,55 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol erst mit 20 g Acetessigester und dann mit 32 g Chlorbernsteinsäurediäthylester (EMERY, *B.* 23, 3757). Aus Fumarsäurediäthylester und Natracetessigester in Äther (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 727). — Öl. Kp_{11}: 187—188° (R., B.); Kp_9: 175° (E.). D_4^{20}: 1,1258 (E.). — Gibt beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,11) Acetonylbernsteinsäure (R., B.). Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \text{———} CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad \ddot{N} \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 3698) (E.).

Triamid $C_8H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Triäthylester (s. o.) mit konz. wäßrigem Ammoniak (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* 73, 728). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 248° unter Gasentwicklung.

6. ***3-Äthylon-3-methylsäure-pentandisäure, β-Acetyl-propan-α.β.γ-tricarbonsäure, β-Acetyl-tricarballylsäure*** $C_8H_{10}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2H)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von Natrium-Acetbernsteinsäureester mit Chloressigester in Benzol (MIEHLE, *A.* **190**, 323). Aus Natracetessigester mit Bromessigester, neben Acetbernsteinsäurediäthylester (EMERY, *B.* **23**, 3755). — Flüssig. Zersetzt sich bei 280—300° zum größten Teil (M.). Kp_{16}: 190°; D_4^{20} 1,1214 (E., *B.* **23**, 3756). — Gibt beim Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser Alkohol, Essigsäure und Tricarballylsäure (M.). Geht beim Kochen mit Salzsäure in das Anhydrid der β-Acetyl-glutarsäure (S. 809) über (E., *A.* **295**, 104).

7. ***2.4-Dimethyl-2-methylsäure-pentanon-(3)-disäure, γ-Oxo-pentan-β.β.δ-tricarbonsäure, β-Oxo-α.α'-dimethyl-α-carboxy-glutarsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylesters und Methyljodid (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1751). Durch Kondensation von Methylcyanessigsäureäthylester mit seiner Natriumverbindung in Alkohol (B., R., T.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 64°. Kp_{22}: 215°. — Verwandelt sich beim Erhitzen mit starker Kalilauge in Methylmalonsäure, beim Erhitzen mit Sodalösung in β-Imino-α-methyl-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester, beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in den Ester $HN<\begin{matrix}CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)\\CO\text{———}CH(CH_3)\end{matrix}>C:NH$ (Syst. No. 3368), beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in 2.6-Dioxy-4-amino-3.5-dimethyl-pyridin.

5. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_7$.

1. ***3.4-Dimethylsäure-heptanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-hexan-α.β.γ-tricarbonsäure, α-Acetonyl-tricarballylsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen von α-Acetyl-butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure-tetraäthylester mit verdünnter Salzsäure (1:1) am Rückflußkühler (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 729). — Langsam erstarrendes Öl. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser und Alkohol. — $AgC_9H_{11}O_7$. Etwas löslich in kaltem Wasser.

2. ***3-Äthylon-3-methylsäure-hexandisäure, β-Acetyl-butan-α.β.δ-tricarbonsäure, β-Acetyl-β-carboxy-adipinsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Acetbernsteinsäureester und β-Jod-propionsäureester (SIMONSEN, *Soc.* **91**, 188). — Öl. Kp_{14}: 200—201°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure β-Acetyl-adipinsäure.

3. ***2.2-Dimethyl-5-methylsäure-hexanon-(3)-disäure, γ-Oxo-δ-methyl-pentan-α.α.δ-tricarbonsäure, β-Oxo-α.α-dimethyl-α'-carboxy-adipinsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Trimethylester $C_{12}H_{18}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester und Natrium-Malonsäuredimethylester (neben Äthantetracarbonsäuretetramethylester) (CONRAD, *B.* **30**, 864). — Öl. Siedet unter partieller Zersetzung bei 300—320°. — Gibt beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure.

4. ***3-Methyl-2.4-dimethylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-methyl-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Methyl-α-acetyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Methyl-α-acetyl-α'-cyan-glutarsäure-äthylester-amid $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus je ein Mol.-Gew. Acetaldehyd, Cyanessigester und Acetessigester in Gegenwart von NH_3, neben anderen Verbindungen (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 332). In geringer Menge bei Einw. von NH_3 und Cyanessigester auf Äthylidenacetessigester (G., QUENDA, *C.* **1907** I, 332). — F: 212—213°; löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (G.).

5. ***2.4-Dimethyl-4-methylsäure-hexanon-(3)-disäure, γ-Oxo-β-methyl-pentan-α.β.δ-tricarbonsäure, β-Oxo-α.β'-dimethyl-β'-carboxy-adipinsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Bromessigester und Natrium-

äthylat (v. PECHMANN, *B.* 33, 3338). — Öl. Kp_{16}: 191,5°. — Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht $\beta.\delta$-Dimethyl-lävulinsäure.

6. ***2.2-Dimethyl-3-äthylsäure-pentanon-(4)-disäure, a.a-Dimethyl-β-oxal-glutarsäure, a-Keto-isocamphoronsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eingießen einer 5 At.-Gew. wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Lösung, erhalten durch Einleiten von Chlor in 10%ige Natronlauge bei 0° bis zum Auftreten freien Chlors, in die Lösung von Pinoylameisensäure (Syst. No. 1331 a) in der 20-fachen Menge Natronlauge (D: 1,23); man erwärmt das Gemisch schnell auf 25°, läßt mehrere Stunden bei 35° stehen und schüttelt dann die vom NaOCl durch Bisulfit befreite, angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Lösung mit Essigester aus (BAEYER, *B.* 29, 2790; vgl. WAGNER, SLAWINSKI, *B.* 32, 2080) — Tafeln oder Blätter (aus Wasser); F: 186—187° (Gasentw.); schwer löslich in kaltem Wasser und Essigester, fast unlöslich in Äther und $CHCl_3$ (B.). — Gibt ein sirupförmiges Anhydrid (B.). Liefert beim Kochen mit PbO_2 und Wasser (+ wenig Essigsäure) $a.a$-Dimethyl-tricarballylsäure (B.). Beständig gegen $KMnO_4$ in der Kälte (B.). Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht oxydiert (B.). Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam und Ansäuern mit Schwefelsäure in a-Oxy-isocamphoronsäureanhydrid

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH$——$CH\cdot CO_2H$ / $(CH_3)_2C\cdot CO\cdot O$ oder $CH_2\cdot CO\cdot O$ / $HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH$———$CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2621) überführen (B.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (B.). — $Ag_2C_9H_{10}O_7$. Nädelchen (B.).

7. ***2.4.4-Trimethyl-2-methylsäure-pentanon-(3)-disäure, γ-Oxo-δ-methyl-pentan-β.β.δ-tricarbonsäure, β-Oxo-a.a.a'-trimethyl-a'-carboxy-glutarsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

β-Imino-$a.a.a'$-trimethyl-a'-cyan-glutarsäure-diäthylester $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-a-cyan-glutarsäure-diäthylester und überschüssigem Natriumäthylat und Methyljodid (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1755). Aus der Natriumverbindung des β-Imino-$a.a'$-dimethyl-a-cyan-glutarsäure-diäthylesters und Methyljodid (B., R., T.). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 113°. Kp_{30}: 200°. — Verwandelt sich beim Kochen mit Sodalösung in β-Imino-$a.\gamma.\gamma$-trimethyl-a-cyan-buttersäure-äthylester. Beim Erhitzen mit Natronlauge erfolgt Spaltung in Methylmalonsäure und Dimethylmalonsäure. Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure erfolgt Zersetzung unter Bildung von Isobuttersäure.

8. ***Oxo-carbonsäure*** $C_9H_{12}O_7$ ***von ungewisser Konstitution*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung von Citraconsäurediäthylester mit Natracetessigester; man übergießt den Rückstand mit Wasser, säuert an und schüttelt mit Äther aus (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 354). — Flüssig. Kp_{26}: 173—174°.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_7$.

1. ***4-Äthylon-4-methylsäure-heptandisäure, γ-Acetyl-pentan-a.γ.ε-tricarbonsäure, γ-Acetyl-γ-carboxy-pimelinsäure*** $C_{10}H_{14}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{16}H_{26}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 115 g a-Acetyl-glutarsäure-diäthylester, 114 g β-Jod-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat (11,5 g Natrium und 150 g Alkohol) (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 1740). — Öl. Kp_{15}: 217°. — Gibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure γ-Acetyl-pimelinsäure.

2. ***3-Äthyl-2.4-dimethylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-äthyl-pentan-a.a.γ-tricarbonsäure, β-Äthyl-a-acetyl-a'-carboxy-glutarsäure*** $C_{10}H_{14}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Äthyl-a-acetyl-a'-cyan-glutarsäure-äthylester-amid $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd, Acetessigester und Cyanessigester bei Gegenwart von NH_3 (GUARESCHI, *C.* 1907 I, 332). — F: 199—200°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) in CO_2, NH_4Cl und anscheinend das Nitril $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$.

3. ***3-Äthyl-3.4-dimethylsäure-hexanon-(2)-säure-(6), δ-Oxo-γ-äthyl-pentan-a.β.γ-tricarbonsäure, a-Äthyl-a-acetyl-tricarballylsäure*** $C_{10}H_{14}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{16}H_{26}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fumarsäurediäthylester und Natrium-Äthylacetessigester (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 728). — Farbloses Öl. Kp_9: 194—196°. D_{19}^{19}: 1,0996.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_7$.

1. ***δ-Oxo-β-propyl-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Propyl-α-acetyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_{11}H_{16}O_7 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Propyl-α-acetyl-α'-cyan-glutarsäure-methylester-amid $C_{12}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Butyraldehyd (1 Mol.-Gew.), Cyanessigester (1 Mol.-Gew.), Acetessigsäuremethylester (1 Mol.-Gew.) und NH_3 (3 Mol.-Gew.) (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 332). — Krystalle (aus Wasser). F: 248—249°.

β-Propyl-α-acetyl-α'-cyan-glutarsäure-äthylester-amid $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetessigester (1 Mol.-Gew.), Cyanessigester (1 Mol.-Gew.) und Butyraldehyd (1 Mol.-Gew.) bei Gegenwart von NH_3, neben anderen Verbindungen (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 332). — Farblose Prismen. F: 205—206°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Essigsäure; fast unlöslich in Äther. — Liefert mit Salzsäure (D: 1,12) β-Propyl-γ-acetyl-γ-carbäthoxy-butyronitril (S. 819).

2. ***3-Methoäthyl-2.4-dimethylsäure-hexanon-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-isopropyl-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Isopropyl-α-acetyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_{11}H_{16}O_7 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{17}H_{28}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Isobutylidenacetessigester und Malonsäureester in Gegenwart von Kaliumäthylat (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **126**, 251). — Kp_{10}: 189—191°.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

1. **Heptantrion-(2.4.6)-disäure, α.γ.ε-Trioxo-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α.γ.α'-Trioxo-pimelinsäure, Aceton-α.α'-dioxalsäure, Xanthochelidonsäure, Chelihydronsäure** $C_7H_6O_7 = HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ (vgl. indessen zur Konstitution: WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **37**, 3739—3740). — *B.* Aus Chelidonsäure $\begin{matrix} CH \cdot CO \cdot CH \\ HO_2C \cdot C{-}O{-}C \cdot CO_2H \end{matrix}$ mit überschüssiger Alkalilauge (HAITINGER, LIEBEN, *M.* **5**, 348; LERCH, *M.* **5**, 373), mit alkalischen Erden, Alkalicarbonaten und durch Kochen mit Bleihydroxyd (LERCH, *M.* **5**, 375, 376, 377). Die freie Xanthochelidonsäure gewinnt man durch Versetzen des Kalium-Calciumsalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit alkoholhaltigem Äther; in den ersten Ausschüttelungen findet sich etwas Chelidonsäure; die späteren hinterlassen beim Verdampfen Xanthochelidonsäure (LERCH). — Amorphe spröde Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (LERCH). — Äußerst unbeständig; geht schon beim Stehen der sauren Auflösung in Chelidonsäure über (H., LIE.). Gibt bei Behandlung mit Natriumamalgam eine Säure $C_7H_{12}O_7$ (?), welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200—210° zu Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ reduziert wird (H., LIE.). Eine neutralisierte Lösung von Xanthochelidonsäure gibt mit Bleisalz einen gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid eine braune flockige Fällung (H., LIE.).

$KC_7H_5O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Darst.* Man säuert eine mit Kalilauge versetzte Chelidonsäurelösung nach 2—3-stündigem Stehen mit Salpetersäure an (HAITINGER, LIEBEN, *M.* **5**, 350). Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in verdünnten Mineralsäuren. — $Ag_3C_7H_3O_7 + 4H_2O$ (bei 100°). *B.* Beim Versetzen der mit NH_3 neutralisierten Lösung der Xanthochelidonsäure mit $AgNO_3$ fällt ein gelber Niederschlag aus; kocht man die Lösung, so wird der Niederschlag braun und besteht nun aus $Ag_4C_7H_2O_7$, während aus der filtrierten Lösung das Salz $Ag_3C_7H_3O_7 + 4H_2O$ auskrystallisiert (LERCH, *M.* **5**, 381). Gelblich. — $Ag_4C_7H_2O_7$. *B.* S. o. Braun (LERCH). — $Ca_2C_7H_2O_7$. *B.* Mit Calciumoxalat verunreinigt, aus dem Kalium-Calciumsalz (S. 860) durch Neutralisieren der Lösung mit Essigsäure (LERCH). Citronengelbes amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ca_2C_7H_2O_7 + 9H_2O$ (LIETZENMAYER; vgl. H., LIEBEN, *M.* **5**, 349). — $Ca_3K_2(C_7H_2O_7)_2 + 4H_2O$ (bei 120°). *Darst.* Man behandelt chelidonsaures Calcium mit Kalilauge, neutralisiert mit Essigsäure und fällt mit Alkohol (LERCH, *M.* **5**, 375, 383). Blaßgelbes Pulver. — $CaAg_4(C_7H_3O_7)_2 + 4H_2O$ (bei 100°). *B.* Aus dem Kalium-Calciumsalz mit Silbernitrat (LERCH). Gelb. — $CaAg_6(C_7H_2O_7)_2$ (bei 100°). *B.* Aus dem eben aufgeführten Salz durch Kochen mit seiner Mutterlauge (LERCH). Braun. — $CaBaC_7H_2O_7$

(bei 140°). *B.* Aus dem Kalium-Calciumsalz durch Fällung mit $BaCl_2$ (LERCH). Citronengelber Niederschlag. — $CaBaC_7H_2O_7 + 6^1/_2 H_2O$ (LIETZENMAYER; vgl. H., LIEBEN, *M.* 5, 349). — $Pb_2C_7H_2O_7 + H_2O$. *B.* Aus dem Kaliumsalz durch Fällen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Bleizucker (H., LIEBEN, *M.* 5, 348). Gelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ca_3Pb_5(C_7H_2O_7)_4 + 12 H_2O$ (bei 120°). *B.* Aus dem Kalium-Calciumsalz durch Fällen mit Bleizucker (LERCH, *M.* 5, 382). Citronengelber Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_7 = C_5H_4O_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Existiert in einer Monoenol- und in einer Dienol-Form. — *B.* Durch Kondensation von Natrium-Acetonoxalsäureäthylester (S. 747) mit Oxalester in Alkohol durch Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 24, 116; D. R. P. 57648; *Frdl.* 3, 12). Durch Kondensation von Aceton mit Oxalester in Alkohol durch Natriumäthylat (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* 37, 3734); durch Verreiben des Reaktionsproduktes mit $10^0/_0$iger Salzsäure erhält man den freien Acetondioxalsäurediäthylester in Form eines Gemisches seiner Monoenol- und Dienol-Form (WI., P., *B.* 37, 3734; 38, 1465). — Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* 95, 154. — Über Verseifung s. WI., P., *B.* 37, 3739. Acetondioxalsäurediäthylester gibt mit Sulfurylchlorid in absolutem Äther den Monochlor- und Dichlor-chelidonsäure-diäthylester (FEIST, *B.* 39, 3663), mit Brom Dibromchelidonsäure-monoäthylester und -diäthylester (F., BAUM, *B.* 38, 3574; F., *B.* 39, 3662), mit Jod in Eisessig oder Aceton die Verbindung $C_{14}H_{12}O_{16}$ (s. u.) (F., *B.* 39, 3663).

Mono-enol-Form $C_{11}H_{14}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH{:}C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH{:}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das Gemisch (s. o.) von Monoenol- und Dienol-Form mit starker Salzsäure in der Kälte (WI., P., *B.* 37, 3735). — Fast farblose, etwas gelbstichige Prismen (WI., P.) aus Alkohol (CL., *B.* 24, 117). F: 104° (WI., P.). In 100 ccm ätherischer Lösung sind ca. 1,6 g Ester enthalten (WI., P.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol (CL.). — Geht beim Aufbewahren, beim Erwärmen für sich und in dissoziierenden Lösungsmitteln teilweise in die Dienol-Form über; wird durch Alkali in die Dienol-Form verwandelt (WI., P.). Rauchende Salzsäure liefert Chelidonsäure und Alkohol (CL.). Verwandelt sich beim Lösen in konz. Schwefelsäure in Chelidonsäurediäthylester (WI., P.). Liefert beim Einleiten von HCl in die heiße alkoholische Lösung Chelidonsäurediäthylester (CL.). Färbt Wolle nicht an (WI., P.).

Di-enol-Form $C_{11}H_{14}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(OH){:}CH \cdot CO \cdot CH{:}C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt die Monoenol-Form in Alkohol mit Natronlauge und zerlegt das entstehende tiefgelbe Natriumsalz der Dienol-Form mit weniger als der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (WI., P., *B.* 37, 3735). — Citronengelbes Krystallpulver. F: 98°. 100 ccm der ätherischen Lösung enthalten ca. 2,4 g. — Geht in Lösung teilweise in die Monoenol-Form über; Säuren bewirken diese Umwandlung schnell. Beim Kochen der alkoholischen Lösung entsteht Chelidonsäureester. Färbt Wolle gelb.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_{16} = \begin{matrix} HO_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CO_2H \end{matrix} + 2H_2O$ (?). *B.* Aus Acetondioxalsäurediäthylester in Eisessig oder Aceton durch Jod (FEIST, *B.* 39, 3663). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Essigester, Pyridin, Chloroform, Benzol, löslich in Eisessig und Alkohol. Löslich in Ammoniak, Alkalien und Soda mit rötlicher Farbe.

2. 3.4-Dimethylsäure-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1), δ-Oxo-β-amylen-α.β.γ-tricarbonsäure, γ-Acetyl-aconitsäure, Acetaconitsäure $C_8H_8O_7 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3){:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{20}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 804. — *B.* Bei $^1/_2$-stündigem Kochen von 47,6 g Chlorfumarsäureester oder Chlormaleinsäureester mit Natracetessigester (30 g Acetessigester und 5,4 g Natrium, gelöst in 150 ccm absolutem Alkohol) (R., TYLER, *Soc.* 69, 532; 71, 323). Aus Acetessigester und Acetylendicarbonsäureester mittels Natriumäthylats (R., CUNNINGTON, *Soc.* 75, 783). — Gelbes Öl. Kp_{13}: 186—187° (R., C.); Kp_{15}: 188—189° (R., T.). D_{15}^{15}: 1,1580 (R., ST.). n_D: 1,470 (R., T.). Molekularrefraktion: R., ST. — Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in CO_2, Alkohol und Acetonyläpfelsäure (S. 883). Gibt beim Schütteln mit NH_3 das Äthylesterdiamid (s. u.).

Äthylester-diamid $C_{10}H_{14}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3){:}C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus dem Acetaconitsäuretriäthylester durch konz. Ammoniak (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* 69, 533; R., STAPLETON, *Soc.* 77, 805). — Nadeln (aus Wasser). F: 195° (R., T.).

Bromacetaconitsäure-triäthylester $C_{14}H_{19}O_7Br = C_5H_4OBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Acetaconitsäuretriäthylester in Chloroformlösung und Brom (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 807). — Öl. Kp_{18}: 214°. D_4^{7}: 1,4028.

3. **3.4-Dimethylsäure-hepten-(2)-on-(5)-säure-(7), β-Oxo-δ-hexylen-$\alpha.\gamma.\delta$-tricarbonsäure** $C_9H_{10}O_7 = HO_2C\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diäthylester und α-Chlor-crotonsäureester (RUHEMANN, *Soc.* 71, 327). — Farbloses Öl. Kp_{10}: 196—197°. D_{15}^{15}: 1,1445. n_D^{15}: 1,472. — Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak zwei Verbindungen $C_{11}H_{16}O_5N_2$, deren eine bei 199—200° schmilzt, und eine Verbindung $C_9H_{12}O_5N_2$. Rötet Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nur schwach.

c) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_7$.

α-Glutaconyl-glutaconsäure $C_{10}H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = HO_2C\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von Glutaconylglutaconsäuretriäthylester mit Alkalien in der Hitze (bei nicht zu langer Einw.) (BLAISE, *C. r.* 136, 694; *Bl.* [3] 29, 1032) — Nadeln (aus Ameisensäure). Schmilzt bei raschem Erhitzen (Quecksilberbad) bei 218—220° unter Zersetzung, bei langsamem Erhitzen gegen 178°. — Reagiert in absolut-alkoholischer Lösung beim Titrieren als dreibasische Säure. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_7 = HO_2C\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von Glutaconylglutaconsäuretriäthylester mit Alkalien in der Kälte (BLAISE, *C. r.* 136, 693; *Bl.* [3] 29, 1031). — Nadeln (aus Petroläther). F: 98—99°. — Reagiert in absolut-alkoholischer Lösung beim Titrieren als zweibasische Säure. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Triäthylester $C_{16}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Glutaconsäurediäthylester mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium am Rückflußkühler (BLAISE, *C. r.* 136, 693; *Bl.* [3] 29, 1028). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77—78°. — Löslich in Alkalicarbonaten und in Ätzalkalien. Reagiert in absolut-alkoholischer Lösung beim Titrieren als einbasische Säure. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Wird durch Säuren unter CO_2-Entwicklung zu einer einbasischen Säure $C_8H_{12}O_4$ (s. u.), durch Alkalien in der Kälte zu *Glutaconylglutaconsäurediäthylester* und durch Alkalien in der Hitze (bei nicht zu langer Einw.) zu Glutaconylglutaconsäuremonoäthylester verseift. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 126—127°.

Verbindung $C_8H_{12}O_4$. *B.* Durch Verseifen von Glutaconylglutaconsäuretriäthylester mit Säuren (BLAISE, *C. r.* 136, 693; *Bl.* [3] 29, 1031). — Blättchen ohne bestimmten Schmelzpunkt. Leicht löslich in heißem Wasser. — Einbasisch. Verliert leicht 1 Mol. Wasser. Bildet kein Semicarbazon.

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. **Octantetron-(2.4.5.7)-disäure, $\alpha.\gamma.\delta.\zeta$-Tetraoxo-hexan-$\alpha.\zeta$-dicarbonsäure, $\alpha.\gamma.\alpha'.\gamma'$-Tetraoxo-korksäure** $C_8H_6O_8 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diacetyl und Oxalester in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure (DIELS, *B.* 36, 958). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Aceton), sechsseitige Tafeln (aus Essigester). F: 126° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Essigester, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Aceton, ziemlich schwer in heißem Wasser. — Die gelbrote alkalische Lösung zersetzt sich leicht.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_8$.

1. ***Decantetron-(2.4.7.9)-disäure, α.γ.ζ.ϑ-Tetraoxo-octan-α.ϑ-dicarbonsäure, α.γ.α'.γ'-Tetraoxo-sebacinsäure*** $C_{10}H_{10}O_8 = HO_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_8 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetonylaceton und Oxalester in Äther bei Gegenwart von Natrium (GRAY, *B.* **33**, 1220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100—101°. Löslich in Alkohol und Äther. Löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe. — Gibt bei Einw. von Hydrazinhydrat die Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad N\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}CH \qquad CH\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

. $FeCl_3$ färbt die Lösungen kirschrot.

2. ***3.6-Dimethylsäure-octantetron-(2.4.5.7), β.δ.ε.η-Tetraoxo-octan-γ.ζ-dicarbonsäure, β.β'-Dioxo-α.α'-diacetyl-adipinsäure*** $C_{10}H_{10}O_8 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β β'-Diimino-*α.α'*-diacetyl-adipinsäure, „Dicyan-bis-acetessigsäure" $C_{10}H_{12}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Lactams des Dicyan-bis-acetessigesters

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH - C:NH \\ \qquad\qquad OC\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3369) mit wäßr., ca. 8%iger Natronlauge (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, 142). — Nädelchen (aus Wasser von 70—80° durch Alkohol). Schmilzt bei 230° unter Entwicklung von CO_2. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Ammoniak und Alkalien. — Spaltet beim Kochen mit Wasser CO_2 ab.

β β'-Diimino-*α.α'*-diacetyl-adipinsäure-diäthylester, „Dicyan-bis-acetessigester" $C_{14}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formeln.

a) *α*-Form, „*α*-Dicyanbisacetessigester" $C_{14}H_{20}O_6N_2$. *B.* Durch Einleiten von Dicyan in alkoholische, mit etwas Natriumäthylat versetzte Acetessigester-Lösung ohne Kühlung (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2942). Durch Zufügen von Acetessigester zur alkoholischen Lösung von *β*-Imino-*α*-acetyl-*β*-cyan-propionsäure-äthylester bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat (T., *B.* **31**, 2942). — Rechteckige Tafeln (aus Benzol). F: 132° (T., *B.* **31**, 2943). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, sehr wenig in Wasser und Ligroin (T., *B.* **31**, 2943). — Gibt bei der Reduktion mit 3%igem Natriumamalgam und Wasser in Gegenwart von Quecksilber *β.γ*-Diamino-*α.δ*-diacetyl-n-valeriansäure-äthylester neben dem „*β*-Dicyanbisacetessigester" (s. u.) (T., B., *A.* **332**, 138). Löst sich in Alkalien mit gelbroter Farbe unter Bildung des Lactams

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH - C:NH \\ \qquad\qquad OC\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(T., B., *A.* **332**, 139). Wird durch konz. Schwefelsäure purpurrot, durch konz. Salzsäure schmutziggrün, durch $FeCl_3$ weinrot gefärbt (T., B., *A.* **332**, 139).

b) *β*-Form, „*β*-Dicyanbisacetessigester" $C_{14}H_{20}O_6N_2$. *B.* Aus „*α*-Dicyanbisacetessigester" durch 3%iges Natriumamalgam und Wasser in Gegenwart von Quecksilber, neben *β.γ*-Diamino-*α.δ*-diacetyl-n-valeriansäure-äthylester (W TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, 138). — Nadeln (aus heißem Wasser, heißem Alkohol oder Benzol). F: 132,5°. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Säuren unverändert gefällt. — Wird weder durch konz. Schwefelsäure, noch konz. Salzsäure oder $FeCl_3$ gefärbt.

3. ***5-Äthylon-2-methylsäure-heptantrion-(3.4.6)-säure-(1), β.γ-Dioxo-δ.δ-diacetyl-α-carboxy-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{10}O_8 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β.γ-Diimino-*δ.δ*-diacetyl-*α*-carbäthoxy-n-valeriansäure-äthylester $C_{14}H_{20}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und „Dicyanacetylaceton" $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(:NH)\cdot CN$ (S. 827) in Alkohol (W TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, 148). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 141—142°. — Läßt sich nicht in ein Lactam verwandeln.

3. 2.2.7.7-Tetramethyl-octantetron-(3.4.5.6)-disäure, γ.δ.ε.ζ-Tetraoxo-β.η-dimethyl-octan-β.η-dicarbonsäure, β.γ.β'.γ'-Tetraoxo-α.α.α'.α'-tetramethyl-korksäure $C_{12}H_{14}O_8 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

β.β'-Dioxo-*γ.γ'*-dioximino-*α.α.α'.α'*-tetramethyl-korksäure-dimethylester $C_{14}H_{20}O_8N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus

der Verbindung

```
CH3·O2C·C(CH3)2·CO·C——C·CO·C(CH3)2·CO2·CH3
                   ||   |>O
                   N·O·N
```

(Syst. No. 4647) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (PERKIN, *Soc.* **83**, 1256). — Vierseitige Tafeln (aus Äther). F: 177°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge Dimethylmalonsäure.

Diacetylderivat $C_{18}H_{24}O_{10}N_2 = C_{14}H_{18}O_6(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dioxim (S. 862) mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **83**, 1261). — Krystalle (aus Alkohol).

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_9$.

1. 2.4-Dimethylsäure-hexanon-(3)-disäure, β-Oxo-butan-α.α.γ.δ-tetracarbonsäure, β'-Oxo-α.β'-dicarboxy-adipinsäure $C_8H_8O_9 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-α-cyan-butan-α.γ.δ-tricarbonsäure-monoäthylester, β-Imino-β'-carboxy-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester $C_{10}H_{12}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von heißer wäßr. Kalilauge auf die Verbindung

```
C2H5·O2C·CH——CH2
C2H5·O2C·C(CN):C·NH·C:NH
```

(Syst. No. 3369) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1523). — Prismen (aus verdünnter Salzsäure). Schmilzt bei 160° unter CO_2-Entwicklung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — Beim Erhitzen auf 155° entstehen das Lactam der 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester-essigsäure-(5) (Syst. No. 3703), β-Imino-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester und CO_2. Zerfällt beim Erwärmen mit wäßr. Alkalien unter Bildung von β-Oxo-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester. — $Ag_2C_{10}H_{10}O_6N_2$. Weiße Krystalle.

2. 3.4.5-Trimethylsäure-heptanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-hexan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure, α-Acetyl-butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure, α-Acetyl-β.β'-dicarboxy-adipinsäure $C_{10}H_{12}O_9 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Trimethylester-äthylester $C_{15}H_{22}O_9 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Natrium-Acetessigsäureäthylester und 1 Mol.-Gew. β-Chlor-tricarballylsäure-trimethylester in absolutem Äther (BERTRAM, *B.* **36**, 3296). — Krystalle (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser. In Alkalilaugen löslich. — Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine gelbrote Färbung.

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_9 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natracetessigester und Aconitsäuretriäthylester (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 729). — Hellgelbes Öl mit grüner Fluorescenz. Kp_{10}: 222—223°. D_{20}^{20}: 1,1462.

3. 4.6-Dimethylsäure-nonanon-(5)-disäure, δ-Oxo-heptan-α.γ.ε.η-tetracarbonsäure, δ-Oxo-γ.γ'-dicarboxy-azelainsäure $C_{11}H_{14}O_9 = CO[CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$.

Tetraäthylester $C_{19}H_{30}O_9 = CO[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester und β-Jod-propionsäure-äthylester in siedender alkoholischer Natriumäthylatlösung (v. PECHMANN, SIDGWICK, *B.* **37**, 3816). — Kp: 220—230°. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure und etwas Wasser entsteht Aceton-di-β-propionsäure $CO[CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung eine kirschrote Färbung.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_9$.

2.5-Dimethylsäure-heptantrion-(3.4.6)-säure-(1), β.γ.ε-Trioxo-hexan-α.α.δ-tricarbonsäure, β.β'-Dioxo-α-acetyl-α'-carboxy-adipinsäure $C_9H_8O_9 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester der β.β'-Diimino-α-acetyl-α'-carboxy-adipinsäure $C_{13}H_{18}O_7N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus einer Lösung des Triäthylesters (s. u.) in sehr wenig Alkohol durch wäßr. Natronlauge (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, 145). — Krystalle (aus Wasser). F: 160°.

β.β'-Diimino-α-acetyl-α'-carboxy-adipinsäure-triäthylester $C_{15}H_{22}O_7N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Imino-α-acetyl-β-cyan-propionsäure-äthylester (S. 836) und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, *B.* **31**, 2943). — Derbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 93° (T.). — Gibt, in alkoholischer Lösung zunächst mit nitrosen Gasen, dann mit Chlorwasserstoff behandelt, die Verbindung $C_{15}H_{23}O_8N$ (T., BRAUMANN, *A.* **332**, 144).

Verbindung $C_{15}H_{23}O_8N$. *B.* Man leitet in eine absolut-alkoholische Lösung von β.β'-Diimino-α-acetyl-α'-carboxy-adipinsäuretriäthylester bei 0° nitrose Gase und dann HCl (T., B., *A.* **332**, 144). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol, Wasser oder Ligroin). F: 110°.

8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_{10}$.

1. ***2.5-Dimethylsäure-hexandion-(3.4)-disäure, β.γ-Dioxo-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure, β.β'-Dioxo-α.α'-dicarboxy-adipinsäure, α.α'-Dicarboxy-ketipinsäure, Oxalyldimalonsäure*** $C_8H_6O_{10}$ = $(HO_2C)_2CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

β.β'-Diimino-α.α'-dicarboxy-adipinsäure, „Dicyan-dimalonsäure" $C_8H_8O_8N_2$ = $(HO_2C)_2CH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des Lactams des β.β'-Diimino-α.α'-dicarboxy-adipinsäure-diäthylesters

$$OC\langle\begin{matrix} N{=\!=\!=\!=\!=}C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C{=\!=\!=\!=\!=}N \end{matrix}\rangle CO$$

(Syst. No. 3699) mit 20—25 Gewichtsteilen 4%iger Natronlauge (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* **332**, 126; vgl. T., *B.* **31**, 193). — Gelbe Nädelchen (aus Ammoniak durch Salzsäure). Leicht löslich in heißem Alkohol (T.). — Beim Kochen mit Wasser tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein (T.). Alkalien spalten beim Erwärmen NH_3 ab (T.). Essigsaures Phenylhydrazin liefert braune Krystalle vom F: 210° (T.)

β.β'-Dithio-α.α'-dicarbäthoxy-ketipinsäure-diäthylester, Dithiooxalyldimalonsäure-tetraäthylester $C_{16}H_{22}O_8S_2$ = $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CS \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des Cyclobutandithion-(3.4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters

$$\begin{matrix} (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C - C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ SC - CS \end{matrix}$$

(Syst. No. 1392) mit Zinkstaub und Eisessig (WENZEL, *B.* **34**, 1048). — Nadeln aus (Aceton + Wasser). F: 103°. Leicht löslich in verdünnter alkoholischer Kalilauge.

2. ***3.4-Dimethylsäure-hexandion-(2.5)-disäure, α.δ-Dioxo-butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure, α.α'-Dioxo-β.β'-dicarboxy-adipinsäure, α.α'-Dioxal-bernsteinsäure*** $C_8H_6O_{10}$ = $HO_2C \cdot CH(CO \cdot CO_2H) \cdot CH(CO \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_{10}$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CO_2H) \cdot CH(CO \cdot CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. BLAISE, GAULT, *C. r.* **148**, 179. — *B.* Das Natriumsalz entsteht bei mehrtägiger Einwirkung von 1 Mol.-Gew. 20%iger Natronlauge auf 1 Mol.-Gew. des Dinatriumsalzes des Lactons des α.α'-Dioxal-bernstein-diäthylesters (Syst. No. 2622), das aus dem Dinatriumsalz des α.α'-Dioxal-bernsteinsäure-tetraäthylesters (s. u.) durch Kochen mit wäßrigem Alkohol oder durch Stehenlassen mit Wasser erhalten wird (W. WISLICENUS, BOECKLER, *A.* **285**, 27, 31). — Rhombenförmige Krystalle mit 3 H_2O (aus Wasser). F: 90—92°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin (W., BOE.). — Beim Erhitzen auf 120° wird das Lacton des α.α'-Dioxal-bernsteinsäure-diäthylesters zurückgebildet (W., BOE.). Reduziert in Gegenwart von Natriumacetat $HgCl_2$-Lösung unter intensiver Blutrotfärbung (W., BOE.). — $BaC_{12}H_{12}O_{10} + H_2O$ (bei 105°). Krystallinisch (W., BOE.).

Tetraäthylester $C_{16}H_{22}O_{10}$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Dinatriumsalz des Teträthylesters entsteht, wenn man bei 200° getrocknetes

Natriumäthylat (aus 11,5 g Natrium) mit 400 ccm absolutem Äther und 80 g Oxalester übergießt und nach der in einigen Stunden erfolgten Auflösung 43 g Bernsteinsäureester einträgt; nach längerem Stehen, oft erst nach Wochen, scheidet sich das Dinatriumsalz aus, aus dem man durch Ansäuern und Ausäthern den freien Ester gewinnt (WISLICENUS, BOECKLER, *A.* **285**, 17, 20). — Dickflüssig. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in CO und Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester (W., BOE.). Läßt sich durch sukzessive Verseifung mit konz. Salzsäure in der Kälte und Erhitzen der wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes zum Sieden in die Verbindung $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CO \\ HO_2C\cdot C-O-CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) überführen (BLAISE, GAULT, *C. r.* **147**, 200; **148**, 177). Beim Stehenlassen der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierten Lösung des Dinatriumsalzes entsteht das Natriumsalz des Lactons des α.α′-Dioxal-bernsteinsäure-triäthylesters $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH——CO——CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) (W., BOE.; vgl. BL., G.). Beim Kochen der wäßr. alkoholischen Lösung des Dinatriumsalzes oder beim Stehenlassen der wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes wird das Dinatriumsalz des Lactons des α.α′-Dioxal-bernsteinsäure-diäthylesters $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(CO_2H)\cdot O \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH—CO—CO \end{matrix}$ gebildet (W., BOE.; vgl. BL., G.). Das Dinatriumsalz reduziert in essigsaurer Lösung $HgCl_2$ unter intensiver Rotfärbung (W., BOE.). — Die alkoh. Lösung des Esters wird durch $FeCl_3$ tief braunrot gefärbt (W., BOE.). — $Na_2C_{16}H_{20}O_{10}$. Hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., BOE.).

α.α′-Dioxo-β.β′-dicyan-adipinsäure-dimethylester, „Äthylencyanid-dioxalsäure-methylester" $C_{10}H_8O_6N_2 = NC\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Äthylencyanid und Oxalsäuredimethylester in Äther bei Gegenwart von Natriummethylat (WISLICENUS, BERG, *B.* **41**, 3767). — Gelbliche sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe; beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak. — $Cu(C_{10}H_7O_6N_2)_2$. Gelbgrüne Nädelchen. Unlöslich.

α.α′-Dioxo-β.β′-dicyan-adipinsäure-diäthylester, „Äthylencyanid-dioxalsäure-äthylester" $C_{12}H_{12}O_6N_2 = NC\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Äthylencyanid und Oxalester in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat (MICHAEL, *Am.* **30**, 159, 160). — Strohgelbe Prismen mit abgestumpften Ecken (aus Benzol). F: 121—123°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in heißem Petroläther. — Natriumsalz. Gelbe Prismen. F: 92—96°.

2. 3.5-Dimethylsäure-heptandion-(2.6)-disäure, α.ε-Dioxo-pentan-α.β.δ.ε-tetracarbonsäure, α.α′-Dioxo-β.β′-dicarboxy-pimelinsäure, α.α′-Dioxal-glutarsäure, Methylen-bis-oxalessigsäure $C_9H_8O_{10} = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$.

Methylenbisoxalessigsäure-tetraäthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Formaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Oxalessigester in Gegenwart von Piperidin (BLAISE, GAULT, *C. r.* **139**, 137; G., *Bl.* [4] **1**, 24). — Farblose Krystalle mit 1 H_2O. Wird bei 110° wasserfrei. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 80—81°. Sie ist leicht löslich in organischen Mitteln. — Methylenbisoxalessigester geht beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in α.α′-Dioxo-pimelinsäure über. Wird von konz. Schwefelsäure in Methylenbisoxalessigsäure-dianhydrid $\begin{matrix} OC——CH\cdot CH_2\cdot CH——CO \\ OC—O—CO \quad OC—O—CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2798) übergeführt. Gibt mit Ammoniak in absolut-alkoholischer Lösung Methylenbisoxalessigsäure-tetraamid. Bei der Einw. von Benzylamin in ätherischer Lösung entsteht das Bis-benzylimid des Methylenbisoxalessigsäure-tetrakis-benzylamids. Aus dem Hydrat des Methylenbisoxalessigesters wird mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung die Monosemicarbazid-Verbindung $C_{18}H_{29}O_{11}N_3$ (S. 866) gebildet. Das Hydrat des Methylenbisoxalessigesters liefert mit Phenylhydrazin eine Monophenylhydrazin-Verbindung $C_{23}H_{32}O_{10}N_2$ (Syst. No. 2053), der wasserfreie Methylenbisoxalessigester das Bis-phenylhydrazon $C_{29}H_{36}O_8N_4$ (Syst. No. 2053). — Die Lösungen des wasserfreien Methylenbisoxalessigesters färben sich mit $FeCl_3$ rot; das Hydrat zeigt erst beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

Hydrat des Methylenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{17}H_{26}O_{11} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$ oder $O\!<\!\begin{matrix} C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}\!>\!CH_2$ ist in vorstehendem Artikel mitbehandelt.

Sulfhydrat des Methylenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{17}H_{26}O_{10}S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2S$ oder

$S<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>CH_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem H_2S in die absolut-alkoholische Lösung des wasserfreien Methylenbisoxalessigesters (GAULT, *Bl.* [4] 1, 25). — Nadeln. F: 118°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Verliert bei 100° den H_2S unter Rückbildung von Methylenbisoxalessigester. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Monosemicarbazid-Verbindung aus dem Hydrat des Methylenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{18}H_{29}O_{11}N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$ oder $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>CH_2$. *B.* Aus Methylenbisoxalessigester-Hydrat, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (GAULT, *Bl.* [4] 1, 27). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 167° (Zers.). — Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ erst in der Hitze rot gefärbt.

Methylenbisoxalessigsäure-tetraamid $C_9H_{12}O_6N_4 = H_2N\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus wasserfreiem oder wasserhaltigem Methylenbisoxalessigester und Ammoniak in absolut-alkoholischer Lösung bei 0° (GAULT, *Bl.* [4] 1, 27). — Gelbe Krystalle. F: 170° (Zers.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Färbt $FeCl_3$ rot.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_{10}$.

1. ***2.7-Dimethylsäure-octandion-(3.6)-disäure, β.ε-Dioxo-hexan-α.α.ζ.ζ-tetracarbonsäure, β.β'-Dioxo-α.α'-dicarboxy-korksäure, Succinyldimalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_{10} = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid auf 2 Mol.-Gew. Natriummalonester in Benzol oder Äther, neben Succinylmalonester (Syst. No. 1353a) (SCHEIBER, LUNGWITZ, *B.* 42, 1320). — Nicht rein erhalten. Unverändert löslich in kalter Natronlauge. — Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig die Verbindung $\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\text{———}C\cdot CH_2-}{CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N}\right]_2$ (Syst. No. 4173). — Gibt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine rote Färbung.

***β.β'*-Dioxo-α.α'-dicyan-korksäure-diäthylester, Succinylbiscyanessigsäure-diäthylester** $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Succinylcyanessigester (Syst. No. 2621) beim Behandeln von Natrium-Cyanessigester in Äther mit Succinylchlorid und findet sich in den ätherischen Mutterlaugen des Succinylcyanessigesters (MULLER, *A. ch.* [7] 1, 468). — Nadeln (aus Äther). F: 135—136°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Cyanessigester und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entstehen Cyanessigester und Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid. — $Na_2C_{14}H_{14}O_6N_2 + 5H_2O$. — $Cu_2C_{14}H_{14}O_6N_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2C_{14}H_{14}O_6N_2$. Niederschlag.

2. ***4-Methyl-3.5-dimethylsäure-heptandion-(2.6)-disäure, α.ε-Dioxo-γ-methyl-pentan-α.β.δ.ε-tetracarbonsäure, Äthyliden-bis-oxalessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_{10} = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$.

Hydrat des Äthylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{18}H_{28}O_{11} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$ oder $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>CH\cdot CH_3$ (vgl. GAULT, *Bl.* [4] 1, 22). *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Oxalessigester und 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (G., *Bl.* [4] 1, 40). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt gegen 112°. Ziemlich schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leichter in der Hitze. — Gibt nicht ohne weitergehende Zersetzung Wasser ab. Gibt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren α.α'-Dioxo-γ-methyl-pimelinsäure. Geht unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure in das Dianhydrid der Äthylidenbisoxalessigsäure $\left[CO\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH\right]_2CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 2798) über. Liefert mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung die Monosemicarbazid-Verbindung $C_{19}H_{31}O_{11}N_3$ (s. u.). Mit Phenylhydrazin entsteht die Monophenylhydrazin-Verbindung $C_{24}H_{34}O_{10}N_2$ (Syst. No. 2053). — Die Lösungen werden erst nach dem Erhitzen durch $FeCl_3$ gefärbt.

Monosemicarbazid-Verbindung aus dem Hydrat des Äthylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{19}H_{31}O_{11}N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$ oder

$H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N<\begin{matrix}C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ (vgl. GAULT, *Bl.* [4] 1, 23). *B.* Aus Äthylidenbisoxalessigester-Hydrat und essigsaurem Semicarbazid in essigsaurer Lösung (G., *Bl.* [4] 1, 42). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 185°. — Die alkoholische Lösung wird erst nach dem Erhitzen durch $FeCl_3$ gefärbt.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_{10}$.

1. ***2.8-Dimethylsäure-nonandion-(3.7)-disäure, β.ζ-Dioxo-heptan-α.α.η.η-tetracarbonsäure, Glutaryldimalonsäure*** $C_{11}H_{12}O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{19}H_{28}O_{10} = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Glutarsäuredichlorid und 2 Mol.-Gew. Natriummalonester (SCHEIBER, LUNGWITZ, *B.* 42, 1322). — Dickflüssiges Öl. Löslich in Natronlauge. — Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig die Verbindung $\left[\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\text{———}C\cdot CH_2\\CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}\right]_2CH_2$ (Syst. No. 4173). — Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

2. ***4.6-Dimethylsäure-nonandion-(3.7)-disäure, β.ζ-Dioxo-heptan-α.γ.ε.η-tetracarbonsäure, Methylen-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]*** $C_{11}H_{12}O_{10} = CH_2[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$.

Tetraäthylester $C_{19}H_{28}O_{10} = CH_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Nach RABE, ELZE (*A.* 323, 96) ist diese Verbindung vielleicht als Tetraäthylester der Cyclohexanol-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2) $\begin{matrix}OC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CH_2\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ aufzufassen. — *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Aceton-α.α'-dicarbonsäureester und 15 g einer 40%igen Formaldehydlösung (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 354). — Seideglänzende Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 105°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol (K.). — Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1-Methylcyclohexen-(1)-on-(3) (K.).

3. ***4-Äthyl-3.5-dimethylsäure-heptandion-(2.6)-disäure, α.ε-Dioxo-γ-äthyl-pentan-α.β.δ.ε-tetracarbonsäure, Propyliden-bis-oxalessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_{10} = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$.

Hydrat des Propylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{19}H_{30}O_{11} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$ oder $O<\begin{matrix}C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH\cdot C_2H_5$ (vgl. GAULT, *Bl.* [4] 1, 22). *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Oxalessigester und 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd in Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin (G., *Bl.* [4] 1, 43). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 118°. — Gibt nicht ohne weitergehende Zersetzung Wasser ab. Wird durch verdünnte Säuren kaum angegriffen. Geht unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure in das Dianhydrid der Propylidenbisoxalessigsäure $\left[\overline{CO\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH}\right]_2CH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2798) über. Die Lösungen werden erst nach dem Erhitzen durch $FeCl_3$ gefärbt.

Monosemicarbazid-Verbindung aus dem Hydrat des Propylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{20}H_{33}O_{11}N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O$ oder $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N<\begin{matrix}C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH\cdot C_2H_5$ (vgl. GAULT, *Bl.* [4] 1, 23). *B.* Aus Propylidenbisoxalessigester-Hydrat und essigsaurem Semicarbazid in essigsaurer Lösung (GAULT, *Bl.* [4] 1, 44). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 160°. — Die alkoholische Lösung wird erst nach dem Erhitzen durch $FeCl_3$ gefärbt.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_{10}$.

1. ***2.9-Dimethylsäure-decandion-(3.8)-disäure, β.η-Dioxo-octan-α.α.ϑ.ϑ-tetracarbonsäure, Adipinyldimalonsäure*** $C_{12}H_{14}O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{20}H_{30}O_{10} = [(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\text{—}]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Adipinsäuredichlorid und 2 Mol.-Gew. Natriummalonester (SCHEIBER, LUNGWITZ,

B. **42**, 1323). — Dickflüssig. Löslich in Natronlauge. — Liefert mit Ammoniak Adipinsäurediamid, mit Anilin in Alkohol Adipinsäuredianilid. Mit Phenylhydrazin in Eisessig unter Kühlung entsteht die Verbindung $\left[\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\text{———}C\cdot CH_2\cdot CH_2\text{—} \\ CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 4173). — Gibt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

2. ***5-Methyl-4.6-dimethylsäure-nonandion-(3.7)-disäure, β.ζ-Dioxo-δ-methyl-heptan-α.γ.ε.η-tetracarbonsäure, Äthyliden-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]*** $C_{12}H_{14}O_{10} = CH_3\cdot CH[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$.

Tetraäthylester $C_{20}H_{30}O_{10} = CH_3\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Ist nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 96) vielleicht als Tetraäthylester der 2-Methyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(4) $\begin{matrix} OC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CH(CH_3)\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ aufzufassen. — *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das Gemisch aus 80 g Aceton-α.α'-dicarbonsäureester und 8,8 g Acetaldehyd unter Kühlung (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 356). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 115°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther und heißem Alkohol (K.). — Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (K.).

6. 5-Methoäthyl-4.6-dimethylsäure-nonandion-(3.7)-disäure, β.ζ-Dioxo-δ-isopropyl-heptan-α.γ.ε.η-tetracarbonsäure, Isobutyliden-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure] $C_{14}H_{18}O_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$.

Tetraäthylester $C_{22}H_{34}O_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Ist nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 96) vielleicht als Tetraäthylester der 4-Methoäthyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2) $\begin{matrix} OC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{—}CH[CH(CH_3)_2]\text{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ aufzufassen. — *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Aceton-α.α'-dicarbonsäureester und 14,3 g reinem Isobutyraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 357). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol (K.).

7. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_{10}$.

1. ***α.ε-Dioxo-γ-n-hexyl-pentan-α.β.δ.ε-tetracarbonsäure, Önanthyliden-bis-oxalessigsäure*** $C_{15}H_{20}O_{10} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H]_2$.

Hydrat des Önanthylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{23}H_{38}O_{11} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2 + H_2O$ oder $O{<}\begin{matrix} C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}{>}CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ (vgl. GAULT, *Bl.* [4] 1, 22). *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Oxalessigester und 1 Mol.-Gew. Önanthol in Gegenwart von Piperidin (G., *Bl.* [4] 1, 46). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 115°. — Gibt nicht ohne weitergehende Zersetzung Wasser ab. Geht unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure in das Dianhydrid der Önanthylidenbisoxalessigsäure $[CO\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH]_2CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ (Syst. No. 2798) über. — Eisenchlorid färbt die Lösungen erst in der Hitze.

Monosemicarbazid-Verbindung aus dem Hydrat des Önanthylidenbisoxalessigsäure-tetraäthylesters $C_{24}H_{41}O_{11}N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5][CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5] + H_2O$ oder $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{<}\begin{matrix} C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}{>}CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ (vgl. GAULT, *Bl.* [4] 1, 23). *B.* Aus Önanthylidenbisoxalessigester-Hydrat und essigsaurem Semicarbazid in essigsaurer Lösung (G., *Bl.* [4] 1, 47). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 153°. — Die alkoholische Lösung wird erst nach dem Erhitzen durch $FeCl_3$ gefärbt.

2. ***5-[5²-Metho-propyl]-4.6-dimethylsäure-nonandion-(3.7)-disäure, β.ζ-Dioxo-δ-isobutyl-heptan-α.γ.ε.η-tetracarbonsäure, Isoamyliden-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]*** $C_{15}H_{20}O_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$.

Tetraäthylester $C_{23}H_{36}O_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Ist nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 96) vielleicht als Tetraäthylester der 4-[4²-Metho-propyl]-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2)

$$\begin{matrix} OC & \text{———} CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$ aufzufassen. — *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäureester und 17 g reinem Isovaleraldehyd (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 358). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 118°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, Chloroform. Benzol und heißem Alkohol (K.).

8. **$\beta.\zeta$-Dioxo-δ-n-hexyl-heptan-$\alpha.\gamma.\varepsilon.\eta$-tetracarbonsäure, Önanthyliden-bis-[aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure]** $C_{17}H_{24}O_{10} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$.

Tetraäthylester $C_{25}H_{40}O_{10} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Ist nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 96) vielleicht als Tetraäthylester der 4-Hexyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2)

$$\begin{matrix} OC & \text{———} CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC & \text{—} CH(\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3)\text{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$ aufzufassen. — *B.* Beim Eintragen von einigen Tropfen Diäthylamin in das gekühlte Gemisch aus 80 g Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäureester und 23 g reinem Önanthol (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 359). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 125°; schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol (K.).

9. Oxo-carbonsäure mit 11 Sauerstoffatomen.

3.3.4-Trimethylsäure-hexanon-(5)-disäure, δ-Oxo-butan-$\alpha.\beta.\beta.\gamma.\delta$-pentacarbonsäure $C_9H_8O_{11} = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Pentaäthylester $C_{19}H_{28}O_{11} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester durch Einw. von 2 Mol.-Gew. trocknem Natriumäthylat in Äther auf 1 Mol.-Gew. Oxalester und 1 Mol.-Gew. Propan-$\alpha.\beta.\beta.\gamma$-tetracarbonsäure-tetraäthylester (WISLICENUS, SCHWANHÄUSSER, *A.* **297**, 104). — Öl. — Zerfällt bei der Destillation in CO und Propan-$\alpha.\alpha.\beta.\beta.\gamma$-pentacarbonsäureester.

N. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. **Oxy-oxo-carbonsäuren** $C_3H_4O_4$.

1. ***Propanolalsäure, a-Oxy-β-oxo-äthan-a-carbonsäure, Tartronaldehydsäure*** bezw. ***Propendiol-(1.2)-säure, a.β-Dioxy-äthylen-a-carbonsäure, a.β-Dioxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_4 = OHC\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 2 und 3).

α-Äthoxy-β-oxo-äthan-α-carbonsäure-äthylester bezw. β-Oxy-α-äthoxy-acrylsäure-äthylester $C_7H_{12}O_4 = OHC\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man Äther, in dem die berechnete Menge Natrium suspendiert ist, allmählich mit einem Gemisch äquimolekularer Mengen Ameisensäureäthylester und Äthyläther-glykolsäureäthylester versetzt (JOHNSON, MC COLLUM, *C.* **1906** II, 890); der freie Ester entsteht aus dem Natriumsalz beim Ansäuern der wäßr. Lösung mit Salzsäure (J., MC C., *Am.* **36**, 153). — Farbloses Öl. Kp_{35}: 115—118° (J., MC C., *Am.* **36**, 153). — $NaC_7H_{11}O_4$. Hygroskopisch, sehr leicht löslich in Äther (J., MC C., *C.* **1906** II, 890).

2. ***„Carbacetoxylsäure“*** $C_3H_4O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (?) (vgl. auch No. 1 und 3). *B.* Beim Behandeln von α-Chlor-acrylsäure mit überschüssigem Silberoxyd (WERIGO, WERNER, *A.* **170**, 170; vgl. WICHELHAUS, *A.* **143**, 7). — Sirup. — Geht beim Behandeln mit nascentem

Wasserstoff in Glycerinsäure (WI., *A.* 143, 10) und beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure bei 200° in Brenztraubensäure über (WI., *A.* 144, 351). — $AgC_3H_3O_4$. Graue Nadeln. löslich in Wasser (WI., *A.* 143, 7; WERL., WERN.).

3. **„*Oxybrenztraubensäure*"** $C_3H_4O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ oder $OHC\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oder Gemisch beider (vgl. auch No. 1 und 2). *B.* Durch Einw. von Alkalien auf Nitrocellulose (WILL, *B.* 24, 401; BERL, SMITH, *C.* 1908 II, 686), Oxynitrocellulose (Syst. No. 4772) (VIGNON, *C. r.* 127, 872) oder „Nitroglykose" (BERL, SMITH). Bei der Oxydation von dl-Glycerinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalz (FENTON, JONES, *Soc.* 77, 72). — *Darst.* Man läßt eine konz. Lösung von Kollodiumwolle (11,2% Stickstoff enthaltend) in Ätheralkohol 24—30 Stunden mit einer 10%igen Natronlauge stehen, neutralisiert die alkalische Lösung mit Schwefelsäure, fügt Bariumnitrat hinzu und fällt das Filtrat vom $BaSO_4$ mit Bleiessig; der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, die Lösung der freien Säure auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand an Kalk gebunden; man fällt die Lösung des Calciumsalzes durch Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S (WILL, *B.* 24, 401; vgl. auch NEUBERG, SILBERMANN, *H.* 44, 142). — Die freie Säure bildet einen zähen Sirup, der, aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt, nach WILL in amorphen Flocken, nach BERL, SMITH als hellbraunes, sehr hygroskopisches Pulver erhalten werden kann. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol oder Äther fällbar (WILL). Zur Frage der optischen Aktivität der aus Nitroderivaten der Cellulose gewonnenen Oxybrenztraubensäure vgl.: WILL, *B.* 24, 405; BERL, SMITH, *C.* 1908 II, 686; NEUBERG, SILBERMANN, *H.* 44, 142; NEUBERG, ASCHER, *Bio. Z.* 5, 451 Anm. 2; ABERSON, *Ph. Ch.* 31, 21. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (unter Spiegelbildung) (WILL; ABERSON). Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Brom und Wasser oder durch Silberoxyd nicht wesentlich oxydiert (FENTON, JONES, *Soc.* 77, 73). Mit Silberoxyd bei 40° entsteht Oxalsäure (F., J.). Reduktion zu Glycerinsäure durch Natriumamalgam: NEUBERG, SILBERMANN. Durch Behandlung mit wasserfreier Blausäure entsteht nach ABERSON das Nitril der Isoweinsäure $HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CN)\cdot CO_2H$; dagegen erhielten NEUBERG und SILBERMANN durch Behandeln der wäßr. Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanid und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure l-Weinsäure und Mesoweinsäure. Oxybrenztraubensäure wird durch Penicillium glaucum zerstört (BERL, SMITH). — Gibt mit Eisenchlorid in alkalischer Lösung eine violette Färbung (FENTON, JONES). Färbt fuchsinschweflige Säure sehr langsam (F., J.).

$Ca(C_3H_3O_4)_2$ (ABERSON, *Ph. Ch.* 31, 19). — $Ca(C_3H_3O_4)_2 + 8H_2O$. Enthält, bei 110° getrocknet, noch $4H_2O$ (WILL, *B.* 24, 406). — $Sr(C_3H_3O_4)_2 + 4H_2O$ (bei 100°) (W.). — $Cd(C_3H_3O_4)_2 + 4H_2O$. Löslich in Wasser (W.).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_4H_6O_4$.

1. ***Butanol-(2)-on-(3)-säure-(1), α-Oxy-β-oxo-propan-α-carbonsäure. α-Oxy-acetessigsäure*** $C_4H_6O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

α-Rhodan-acetessigsäure-äthylester, [Acetyl-carbäthoxy-methyl]-rhodanid $C_7H_9O_3NS$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Der Oxy-methyl-thiazolcarbonsäureäthylester

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!N \\ \quad\ \ \ddot{}\qquad\ \ \ddot{} \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C-S-C\cdot OH \end{array}$$

(Syst. No. 4330) ist nach WOHMANN (*A.* 259, 298) vielleicht als α-Rhodan-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ aufzufassen.

α-Äthylxanthogen-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_4S_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äthylxanthogensaurem Kalium $C_2H_5\cdot O\cdot CS_2K$ in alkoholischer Lösung und α-Chlor-acetessigester unter Kühlung (TROEGER, VOLKMER, *J. pr.* [2] 70, 446). — Rötliches Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

α.α'-Thio-bis-acetessigsäureäthylester, „Thiacetessigester", Acetessigestersulfid, Diacetonylsulfid-dicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_6S$ = $[CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)]_2S$ bezw. desmotrope Formeln.

a) α-Form, Enolform, öliger Thiacetessigester $C_{12}H_{18}O_6S$ = $[CH_3\cdot C(OH){:}C(CO_2\cdot C_2H_5)]_2S$. *B.* Durch partielle Enolisierung der Ketoform (s. u.). Man läßt eine ätherische Lösung der Ketoform mit einer Spur NaOH über Nacht stehen, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mehrmals mit Wasser aus, verdunstet vorsichtig den Äther und zerlegt die verbleibende halbfeste Masse, welche aus etwa gleichen Mengen von öligem und festem Thiacetessigester besteht, durch Absaugen in diese Komponenten (KNORR, HICKS, *B.* 39, 3256). — Wasserhelles Öl. Verwandelt sich langsam in die Ketoform zurück. Die Ketisierung wird durch Alkalien stark beschleunigt; daher erstarrt die Enolform beim Schütteln mit Sodalösung sofort zur Ketoform. In den Lösungen der Enolform stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen Enol- und Ketoform her.

b) β-Form, Ketoform, fester Thiacetessigester $C_{12}H_{18}O_6S$ = $[CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)]_2S$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. S_2Cl_2 in ein Gemisch aus 2 Mol.-Gew. trocknem

Natracetessigester und Benzol (BUCHKA, *B.* 18, 2092). Aus 2 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. SCl_2 (DELISLE, *B.* 20, 2008; 22, 306). Beim Kochen von 25 g Kupfer-Acetessigester mit 2,5 g Schwefel und Benzol (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 197). Aus Acetessigester und Thionylchlorid (MICHAELIS, PHILIPS, *B.* 23, 559). Die Ketoform des Thiacetessigesters entsteht aus der Enolform durch spontane Umwandlung, rascher durch Behandlung mit Sodalösung (KNORR, HICKS, *B.* 39, 3256). — *Darst.* Man läßt zu 2 Mol.-Gew. Acetessigester, verdünnt mit dem halben Volum Chloroform, unter guter Kühlung 1 Mol.-Gew. SCl_2 tropfen und wäscht das Rohprodukt mit etwas kaltem Äther; Ausbeute 64% der Theorie (SPRAGUE, *Soc.* 59, 331). — Krystalle aus Alkohol, Benzol oder $CHCl_3$. Schmilzt, langsam erhitzt, zwischen 75° und 78°; der Schmelzpunkt schwankt stark mit der Art des Erhitzens (SP.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin und CS_2 (SCH.); unlöslich in Wasser (D.). In den Lösungen der Ketoform des Thiacetessigesters stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform her; durch Alkalien wird die Einstellung des Gleichgewichts stark beschleunigt (KN., HI.). Beim Kochen von Thiacetessigester mit Kalilauge entsteht Thiodiglykolsäure (SCH.). Liefert mit Phenylhydrazin Thio-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{———}CH-\\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}\right]_2 S$ (Syst. No. 3635), das Disulfid $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{———}CH-\\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}\right]_2 S_2$ (Syst. No. 3635), Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $\left[\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{———}CH-\\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 4138) und 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{———}CH\cdot N:N\cdot C_6H_5\\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3588) (BU., SP., *B.* 22, 2546; SP., *Soc.* 59, 332; MI., PHI., *B.* 23, 560). — Die alkoh. Lösung des Thiacetessigesters färbt sich mit Ferrichlorid braunrot (SCH.).

$Na_2C_{12}H_{16}O_6S$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von festem Thiacetessigester (BU., SP., *B.* 22, 2546). Pulver.

α-Selencyan-acetessigsäure-äthylester (?) $C_7H_9O_3NSe$ (?) = $CH_3\cdot CO\cdot CH(SeCN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus *α*-Chlor-acetessigsäureäthylester und Selencyankalium in Alkohol (HOFMANN, *A.* 250, 297). — Nicht rein erhalten. Braungelbes Öl. Löst sich erst beim Kochen in Natronlauge.

2. ***Butanol-(4)-on-(3)-säure-(1), γ-Oxy-β-oxo-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-acetessigsäure*** $C_4H_6O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Lacton $C_4H_4O_3 = \begin{matrix}CH_2\cdot CO\cdot CH_2\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ s. Tetronsäure, Syst. No. 2475.

γ-[Acetylmercapto]-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{12}O_4S = CH_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Hydrobromids der Verbindung $CH_3\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) mit 6 Tln. Wasser (STEUDE, *A.* 261, 42). — Hellgelbes Öl. Kp_{15}: 155°. — Konz. Schwefelsäure spaltet in Essigsäure und eine Verbindung $C_6H_8O_2S$ (s. u.).

Verbindung $C_6H_8O_2S$ oder $C_{12}H_{16}O_4S_2$ (Konstitution vielleicht $\begin{matrix}HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot S\cdot CH\end{matrix}$). *B.* Man versetzt *γ*-[Acetylmercapto]-acetessigsäure-äthylester (s. o.) tropfenweise mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, preßt den nach einiger Zeit gebildeten Niederschlag auf Ton ab, krystallisiert ihn aus Alkohol um und löst ihn in Äther; man schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge aus und verdunstet sie dann (STEUDE, *A.* 261, 43). Entsteht auch aus *γ*-Brom-acetessigester und einer wäßr. Natriumhydrosulfidlösung (ST.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 168°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol und Äther.

γ-[*α*-Imino-äthyl-mercapto]-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 5—10 g *γ*-Brom-acetessigester im doppelten Volum Alkohol, fügt auf einmal 1 Mol.-Gew. Thioacetamid hinzu, reibt die gekühlte Lösung mit einem Glasstab und zerlegt das ausgeschiedene Hydrobromid in wäßr. Lösung mit Natriumcarbonat (STEUDE, *A.* 261, 35). — Krystalle (aus Äther). F: 94°. — Beim Erwärmen mit Alkalien wird Ammoniak abgespalten. Das Hydrobromid zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in *γ*-[Acetylmercapto]-acetessigester (s. o.) und Ammoniumbromid.

3. ***Derivate einer Butanolon-(3)-säure-(1) mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe.***

Äthoxyacetessigsäure-äthylester $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Chloräthoxyacetessigsäureäthylester (s. u.), gelöst in Eisessig, mit Zinkstaub bei 0° (FITTIG, ERLENBACH, *B.* **21**, 2138; *A.* **269**, 19). Zur Reinigung stellt man das Kupfersalz dar, das man aus heißem Alkohol umkrystallisiert. — Flüssig. Siedet unter Zersetzung oberhalb 200°; siedet fast unzersetzt bei 105° unter 14 mm. Ziemlich löslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Acetoläthyläther $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, Alkohol und CO_2. — $NaC_8H_{13}O_4$. Löslich in Äther. — $Cu(C_8H_{13}O_4)_2$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Aluminiumverbindung. Nadeln. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Chlor-äthoxy-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_4Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $CH_2Cl\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Eintröpfeln von 100 g Chloressigester in 200 g auf 0° gekühlten Äther, in dem sich 27 g Natrium befinden; der gebildete Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt (FITTIG, ERLENBACH, *A.* **269**, 15). — Flüssig. Kp_{45}: 157°; Kp_{55}: 162°. Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft. Unlöslich in Wasser. Löslich in verdünnter Natronlauge und Sodalösung. — Beim Stehen mit Wasser entsteht allmählich Ketacetsäurediäthylester $C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$ (s. u.). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in $\alpha.\alpha'$-Dichlor-aceton, Alkohol und CO_2. — $NaC_8H_{12}O_4Cl$. Pulver.

Ketacetsäurediäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 14-tägigem Stehen von Chloräthoxyacetessigsäureäthylester (s. o.) mit Wasser (und etwas Natriumacetat) (F., E., *B.* **21**, 2139; *A.* **269**, 32). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 140,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. — Konz. Salpetersäure erzeugt eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_{10}N$. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht eine intensiv blauviolette Färbung. Über aus Ketacetsäureester entstehende Verbindungen s. u. — $Na_2C_{12}H_{12}O_7$. Pulver. Löslich in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe. — $Cu_2C_{12}H_{12}O_7$. Gelbe Nädelchen. — $CaC_{12}H_{12}O_7$. Niederschlag. — $BaC_{12}H_{12}O_7 + H_2O$. Niederschlag.

Verbindung $C_{12}H_{13}O_{10}N$. *B.* Man trägt Ketacetsäurediäthylester in eiskalte konz. Salpetersäure ein und gießt die Lösung in Eiswasser (F., E., *A.* **269**, 44). — Pyramidenförmige Krystalle mit $2H_2O$ (aus feuchtem Äther + Ligroin). Schmilzt wasserhaltig zwischen 80° und 95°, wasserfrei bei 40—45°. Löslich in warmem Wasser unter Zersetzung.

Diacetylketacetsäurediäthylester $C_{16}H_{18}O_9 = C_8H_2O_7(CO\cdot CH_3)_2(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Ketacetsäureester mit Essigsäureanhydrid auf 120° oder mit Acetylchlorid auf 70—80° (F., E., *A.* **269**, 39). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und CS_2.

Verbindung $C_{18}H_{19}O_6N$. *B.* Aus 1,8 g Anilin und 2,5 g Ketacetsäurediäthylester bei 100° (F., E., *A.* **269**, 42). — Goldgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{24}H_{26}O_5N_4$. *B.* Aus 0,99 g Ketacetsäureester und 0,79 g Phenylhydrazin in Äther (F., E., *A.* **269**, 41). — Rote amorphe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Bromketacetsäurediäthylester $C_{12}H_{13}O_7Br$. *B.* Aus 4 g Ketacetsäurediäthylester und 1,2 g Brom in CS_2 (F., E., *A.* **269**, 43). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 125° bis 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem CS_2 und Ligroin. Die Lösung in Alkohol ist unbeständig.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_5H_8O_4$.

1. ***Pentanol-(4)-on-(2)-säure-(1), γ-Oxy-α-oxo-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-α-oxo-n-valeriansäure*** $C_5H_8O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Bleisalz entsteht durch Erhitzen der Verbindung $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot CBr_3$ mit Bleiglätte im geschlossenen Rohr (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 227).

2. ***Pentanol-(2)-on-(4)-säure-(1), α-Oxy-γ-oxo-butan-α-carbonsäure, α-Oxy-lävulinsäure*** $C_5H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-stündigem Kochen von α-Brom-lävulinsäure mit Wasser (WOLFF, *A.* **264**, 259). — Nadeln (aus Wasser). F: 103—104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther und $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2, Benzol und Ligroin. — Reduziert FEHLINGsche Lösung.

Lactid der Pentanol-(2)-on-(4)-säure-(1) $C_{10}H_{12}O_6$ =
$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot O$
$O\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ s. Syst. No. 2797.

3. ***Pentanol-(3)-on-(4)-säure-(1), β-Oxy-γ-oxo-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-lävulinsäure*** $C_5H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Acetylacrylsäure beim Erwärmen von β-Brom-lävulinsäure mit 1 Mol.-Gew. Sodalösung auf 65—70°; die Trennung der beiden Säuren gelingt durch Äther, in dem β-Oxy-lävulinsäure schwer löslich ist (WOLFF, *A.* **264**, 235). — Ölig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst schwer löslich. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Verliert im Vakuum Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht etwas Diacetyl. Liefert mit konz. Ammoniak bei 120—130° Tetramethylpyrazin (Syst. No. 3469). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Osazon des Diacetyls $[CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)-]_2$. — Die Salze sind amorph und zersetzlich.

Lactid der Pentanol-(3)-on-(4)-säure-(1) $C_{10}H_{12}O_6 =$
$CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$
$O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ s. Syst. No. 2797.

Pentanol-(3)-oxim-(4)-säure-(1), β-Oxy-γ-oximino-n-valeriansäure $C_5H_9O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (roher) β-Oxy-lävulinsäure mit Hydroxylaminlösung (WOLFF, *A.* **264**, 242). — Prismen oder Tafeln. Schmilzt bei 145° unter Abgabe von CO_2 und Bildung von Tetramethylpyrazin (Syst. No. 3469) und Diacetyldioxim. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroin. — $AgC_5H_8O_4N$. Nadeln (aus siedendem Wasser). — Calciumsalz. Wasserhaltige Nadeln.

4. ***2-Methyl-butanol-(2)-on-(3)-säure-(1), β-Oxy-γ-oxo-butan-β-carbonsäure, α-Oxy-α-methyl-acetessigsäure*** $C_5H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Äthoxy-α-methyl-acetessigsäure-äthylester (?) $C_9H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Chlormethylacetessigsäureäthylester (vgl. S. 681, Z. 16 v. o.) (ISBERT, *A.* **234**, 194; vgl. dazu SOMMELET, *Bl.* [4] **1**, 379; **9**, 33, 34). — Flüssig. Kp: 190—195°; D^{22}: 0,976 (I.). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 120° in CO_2 und Methyl-α-äthoxyäthyl-keton $CH_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ (?) (vgl. Bd. I, S. 829, Z. 29 v. u.) (I.).

4.4.2¹.2¹-Tetrachlor-2-methyl-butanol-(2)-on-(3)-nitril-(1), γ.γ-Dichlor-α-oxy-α-[dichlormethyl]-acetessigsäure-nitril $C_5H_3O_2NCl_4 = CHCl_2\cdot CO\cdot C(OH)(CHCl_2)\cdot CN$. *B.* Entsteht neben symm. Tetrachlor-diacetyldicyanhydrin aus symm. Tetrachlor-diacetyl und konz. Blausäure (LEVY, WITTE, *A.* **254**, 100). Wird von dem Dicyanhydrin durch Ligroin getrennt, in welchem es sich leichter als jenes löst. — Tafeln (aus Benzol). F: 110—111°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

5. ***2-Methyl-butanol-(4)-on-(3)-säure-(1), δ-Oxy-γ-oxo-butan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α-methyl-acetessigsäure*** $C_5H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Lacton $C_5H_6O_3 = \begin{array}{l}CH_2\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3\\ O\text{———}CO\end{array}$ s. Tetrinsäure, Syst. No. 2475.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_4$.

1. ***2-Methyl-pentanol-(2)-on-(3)-säure-(1), β-Oxy-γ-oxo-pentan-β-carbonsäure*** $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$.

2-Methyl-pentanol-(2)-oxim-(3)-säure-(1) $C_6H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von 4-Brom-4-methyl-3-äthyl-isoxazolon-(5) $\begin{array}{l}CH_3\cdot CBr\cdot CO\cdot O\\ C_2H_5\cdot C\text{=====}N\end{array}$ (Syst. No. 4272) in Kalilauge und Fällen mit Schwefelsäure (HANRIOT, REYNAUD, *Bl.* [3] **21**, 15). — Zersetzt sich bei 30° unter CO_2-Entwicklung. — $AgC_6H_{10}O_4N + H_2O$. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_6H_{10}O_4N)_2$. Unlöslich in Wasser.

2. ***3-Methylsäure-pentanol-(3)-on-(2), γ-Oxy-β-oxo-pentan-γ-carbonsäure, α-Oxy-α-acetyl-buttersäure, α-Oxy-α-äthyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

α-Äthoxy-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester (?) $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus Chloräthylacetessigsäureäthylester (S. 694) und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (ISBERT, *A.* **234**, 194; vgl. dazu SOMMELET, *Bl.* [4] **1**, 379; **9**, 33, 34). — Flüssig. Kp: 210,1° (korr.); D^{22}: 0,957 (I.). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 120° in CO_2 und α-Äthoxy-α-äthyl-aceton (Bd. I, S. 830) (I.).

3. ***3-Methylsäure-pentanol-(5)-on-(2), ε-Oxy-β-oxo-pentan-γ-carbonsäure, γ-Oxy-α-acetyl-buttersäure, α-[β-Oxy-äthyl]-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

γ-Acetoxy-α-acetyl-buttersäure-methylester $C_9H_{14}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von [β-Brom-äthyl]-acetat $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ und Natrium-Acetessigsäuremethylester auf 140—150° (HALLER, MARCH, *C. r.* 139, 99; *Bl.* [3] 33, 619). — Flüssig. Kp_{12}: 150—153°. — Liefert bei der Einwirkung von Semicarbazid 3-Methyl-4-[β-acetoxy-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid
$CH_3 \cdot C$ ——— $CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$
$N \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CO$ (Syst. No. 3635).

γ-Oxy-α-acetyl-buttersäure-äthylester $C_8H_{14}O_4$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 14,2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol erst mit 80,7 g Acetessigester und dann mit 50 g β-Chlor-äthylalkohol und erhitzt ca. 20 Stunden (CHANLAROW, *A.* 226, 326). — Nicht rein dargestellt. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in γ-Oxy-buttersäure, Essigsäure und Alkohol.

γ-Acetoxy-α-acetyl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem γ-Acetoxy-α-acetyl-buttersäure-methylester (s. o.) (HALLER, MARCH, *C. r.* 139, 100; *Bl.* [3] 33, 620). — Flüssig. Kp_{13}: 147—150°.

γ-Rhodan-α-acetyl-buttersäure-äthylester, α-[β-Rhodan-äthyl]-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3NS$ = $NCS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natracetessigester und Thiocyansäure-β-chloräthyl-ester (KOHLER, *Am.* 22, 79). — Farblose Tafeln (aus Petroläther). F: 83°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

4. ***2.2-Dimethyl-butanol-(4)-on-(3)-säure-(1), δ-Oxy-γ-oxo-β-methyl-butan-β-carbonsäure, α-[Oxyacetyl]-isobuttersäure, γ-Oxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_4$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Lacton $C_6H_8O_3$ = $CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2$ / O —— CO s. Syst. No. 2475.

γ-Methoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester $C_8H_{14}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester und Natriummethylat in Methylalkohol unter Kühlung (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* 30, 856). — Krystalle (aus Äther). F: 70°. Kp: 240—242°.

γ-Acetoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester $C_9H_{14}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester und Kaliumacetat in methylalkoholischer Lösung (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* 30, 857). Neben Dimethyloxalat durch 10-stündiges Kochen von γ-Brom-γ-oxal-α.α-dimethyl-acetessigsäure-dimethylester mit methylalkoholischer Kaliumacetat-Lösung (C., *B.* 33, 3437). — Öl. Kp: 244—246° (C., K.). D_{15}^{15}: 1,135 (C., K.). — Spaltet bei längerer Aufbewahrung Methylacetat ab und geht in das Lacton der γ-Oxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure über (C., GAST, *B.* 31, 2728).

5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_7H_{12}O_4$.

1. ***2-Methyl-hexanol-(2)-on-(3)-säure-(6), δ-Oxy-γ-oxo-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxy-δ.δ-dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Aceton, Bernsteinsäure und Ameisensäure bei der Oxydation des Campherisochinons $CH_2 \cdot C[:C(CH_3)_2] \cdot CO$ / CH_2 — $CH(CH_3)$ — CO (Syst. No. 668) mit eiskalter verdünnter Permanganatlösung (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* 314, 389 Anm.). — F: 97—98°. — Liefert ein bei 199—200° schmelzendes Semicarbazon.

2. ***3-Methyl-hexanol-(3)-on-(5)-säure-(1), β-Oxy-δ-oxo-β-methyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-γ-acetyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 10 g der Verbindung O—CO—CH_2 / $CH_3 \cdot C:C(CN) \cdot C(CH_3) \cdot OH$ (Syst. No. 2624) mit der heißen wäßr. Lösung von 45 g Barythydrat (OBRÉGIA, *A.* 266, 351). — Dickflüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Die Salze sind amorph und leicht löslich in Wasser. — $Ag_4C_{21}H_{32}O_{12} + H_2O$. — $Ba_2C_{21}H_{32}O_{12}$ (bei 110°).

3. ***2-Methylsäure-hexanol-(2)-on-(4), β-Oxy-δ-oxo-hexan-β-carbonsäure*** oder ***3-Methylsäure-hexanol-(3)-on-(5), γ-Oxy-ε-oxo-hexan-γ-carbonsäure*** $C_7H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lactonnitril der α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-äthyl-glutarsäure

$CH_3 \cdot C(CN) \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot C_2H_5$ / O———CO oder $CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CN) \cdot C_2H_5$ / CO———O (Syst. No. 2624) beim Kochen mit Wasser (FITTIG, VON PANAYEFF, *A.* 353, 28). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{100}: 160° bis 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $Ca(C_7H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Prismen (aus heißem Wasser).

4. ***3-Äthyl-pentanol-(3)-on-(2)-säure-(1), β-Oxy-α-oxo-β-äthyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-α-oxo-β-äthyl-n-valeriansäure, β-Oxy-diäthylbrenztraubensäure*** $C_7H_{12}O_4 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_4 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesoxalsäureäthylester und Äthylmagnesiumbromid in Äther (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 37). — Gelbe Flüssigkeit. Kp: 230—232°. D^{20}: 1,037. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. n_D: 1,44335.

5. ***2-Methyl-3-methylsäure-pentanol-(2)-on-(4), δ-Oxy-β-oxo-δ-methyl-pentan-γ-carbonsäure, α-[α-Oxy-isopropyl]-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_4 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[*α*-Äthoxy-isopropyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absolutem Äther tropfenweise mit 1 Mol.-Gew. *α*-Isopropyliden-acetessigester, verjagt den Äther bei Zimmertemperatur im Wasserstoffstrom und zerlegt die zurückbleibende Natriumverbindung in eiskalter wäßr. Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd (MERLING, WELDE, *A.* 366, 135, 139). — Öl. — Löst sich unmittelbar nach der Darstellung in verdünnter Natronlauge. Zerfällt bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur für sich zum kleineren Teil (1/5) in *β.β*-Dimethyl-acrylsäureester und Essigester, zum größeren Teil (4/5) in Isopropylidenacetessigester und Alkohol; in alkoholischer Lösung überwiegt die erste, in wäßr. die zweite Spaltung. Wird der Ester alsbald nach der Abscheidung aus der Natriumverbindung und dem Trocknen über K_2CO_3 der Destillation unterworfen, so spaltet er sich glatt in Alkohol und Isopropylidenacetessigester. — $NaC_{11}H_{19}O_4$. Farblose Krystalle (aus eiskaltem Wasser durch Zusatz von Natronlauge).

6. **3-Äthyl-3-methylsäure-pentanol-(1)-on-(2), α-Oxy-β-oxo-γ-äthyl-pentan-γ-carbonsäure, γ-Oxy-α.α-diäthyl-acetessigsäure** $C_8H_{14}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

γ-Methoxy-*α.α*-diäthyl-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Siehe *γ*-Chlor-*α.α*-diäthyl-acetessigsäure-äthylester, S. 711.

γ-Acetoxy-*α.α*-diäthyl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 15—20-stündiges Erhitzen von *γ*-Brom-*α.α*-diäthyl-acetessigester mit alkoholischer Kaliumacetat-Lösung (CONRAD, GAST, *B.* 31, 2954). — Öl. Kp: 255° bis 265°. D_{15}^{15}: 1,058. — Spaltet sich bei langem Aufbewahren in Äthylacetat und das Lacton der *γ*-Oxy-*α.α*-diäthyl-acetessigsäure.

7. **3-Methoäthylol-(3¹)-heptanon-(6)-säure-(1), ε-Oxo-β-[α-oxy-isopropyl]-hexan-α-carbonsäure** $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[C(OH)(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Lacton $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH—CH_2$ / $(CH_3)_2C \cdot O \cdot CO$ s. Methoäthylheptanonolid, Homoterpenylsäure-methylketon, Syst. No. 2475.

8. **Undecanol-(11)-on-(10)-säure-(1), κ-Oxy-ι-oxo-decan-α-carbonsäure** $C_{11}H_{20}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der *ι.κ*-Undecylensäure mit 1 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung unter Eiskühlung (THOMS, FENDLER, *Ar.* 238, 692; TH., *C.* 1900 II, 574). — Blättchen oder Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt zwischen 90° und 103° unter Wasserverlust. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Beim Schütteln mit rotem Quecksilberoxyd in sodaalkalischer Lösung oder bei der Einw. von Bromwasser entsteht Sebacinsäure. — $KC_{11}H_{19}O_4$. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 200° (TH., F.).

κ-Acetoxy-*ι*-oxo-decan-*α*-carbonsäure $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Aus *κ*-Oxy-*ι*-oxo-decan-*α*-carbonsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 150° (TH., F., *Ar.* 238, 695). — Blättchen (aus Wasser). F: 111—112°.

Semicarbazon der ϰ-Oxy-ι-oxo-decan-α-carbonsäure $C_{12}H_{23}O_4N_3$ = HO·CH_2·C(:N·NH·CO·NH_2)·$[CH_2]_8$·CO_2H. *B.* Aus ϰ-Oxy-ι-oxo-decan-α-carbonsäure und Semicarbazid in heißer alkalischer Lösung (TH., F., *Ar.* 238, 695). — Krystalle (aus Wasser). F: 145°.

9. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_4$.

1. ***Octadecanol-(12)-on-(9)-säure-(1), λ-Oxy-ϑ-oxo-heptadecan-α-carbonsäure, λ-Oxy-ϑ-oxo-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_5$·CH(OH)·CH_2·CH_2·CO·$[CH_2]_7$·CO_2H. *B.* Durch Stehenlassen von Ricinstearolsäure CH_3·$[CH_2]_5$·CH(OH)·CH_2·C⋮C·$[CH_2]_7$·CO_2H mit konz. Schwefelsäure und Eingießen in Wasser (MANGOLD, *M.* 15, 315; GOLDSOBEL, *B.* 27, 3123). Beim Schmelzen von gepulverter Ricinstearolsäure mit $1^1/_2$ Tln. frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd und Kochen der Masse mit Wasser (ULRICH, *Z.* 1867, 550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (U.), 78—80° (M.), 84—85° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (U.). Läßt sich durch Chromsäure zu ϑ.λ-Dioxo-stearinsäure oxydieren (G., *Ch. Z.* 30, 825). — $AgC_{18}H_{33}O_4$. Krystallinischer Niederschlag (G.). Schwer löslich in Alkohol (G.), unlöslich in Äther (U.). — $Ba(C_{18}H_{33}O_4)_2$. Niederschlag (G.; U.). Wird durch Kochen mit Alkohol völlig zersetzt (U.).

λ-Acetoxy-ϑ-oxo-stearinsäure $C_{20}H_{36}O_5$ = CH_3·$[CH_2]_5$·CH(O·CO·CH_3)·CH_2·CH_2·CO·$[CH_2]_7$·CO_2H. Öl. Erstarrt bei starker Abkühlung (GOLDSOBEL, *B.* 27, 3124). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Octadecanol-(12)-oxim-(9)-säure-(1), λ-Oxy-ϑ-oximino-stearinsäure $C_{18}H_{35}O_4N$ = CH_3·$[CH_2]_5$·CH(OH)·CH_2·CH_2·C(:N·OH)·$[CH_2]_7$·CO_2H. *B.* Aus λ-Oxy-ϑ-oxo-stearinsäure und salzsaurem Hydroxylamin in sodaalkalischer Lösung (GOLDSOBEL, *B.* 27, 3125). — Erstarrt nicht in der Kälte. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° entstehen γ-Hexyl-butyrolacton, α-Hexyl-trimethylenimin, 8-Amino-octansäure und Azelainsäure.

λ-Oxy-ϑ-oxo-stearinsäure-äthylester $C_{20}H_{38}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_5$·CH(OH)·CH_2·CH_2·CO·$[CH_2]_7$·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus λ-Oxy-ϑ-oxo-stearinsäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff oder aus der Lösung von Ricinstearolsäure in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Alkohol (GOLDSOBEL, *B.* 27, 3124). — Krystalle. F: 54,5°. Schwerer löslich in Alkohol als λ-Oxy-ϑ-oxo-stearinsäure, leicht löslich in Äther.

2. ***Octadecanol-(10)-on-(9)-säure-(1), ι-Oxy-ϑ-oxo-heptadecan-α-carbonsäure, ι-Oxy-ϑ-oxo-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_7$·CH(OH)·CO·$[CH_2]_7$·CO_2H oder ***Octadecanol-(9)-on-(10)-säure-(1), ϑ-Oxy-ι-oxo-heptadecan-α-carbonsäure, ϑ-Oxy-ι-oxo-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_7$·CO·CH(OH)·$[CH_2]_7$·CO_2H. *B.* Durch Oxydation von Ölsäure mit Permanganat bei Gegenwart von 1 Äquivalent Alkali, neben anderen Produkten (HOLDE, MARCUSSON, *B.* 36, 2658). — Krystalle (aus Benzin oder 60%igem Alkohol). F: 63—64°. — Wird von Chromsäure in kaltem Ligroin zu Stearoxylsäure (ϑ.ι-Dioxo-stearinsäure) oxydiert. Wird durch heiße Kalilauge zersetzt.

Acetat $C_{20}H_{36}O_5$ = $C_{18}H_{33}O_4$(CO·CH_3). *B.* Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (HOLDE, MARCUSSON, *B.* 36, 2659). — Öl. — $AgC_{20}H_{35}O_5$.

Semicarbazon $C_{19}H_{37}O_4N_3$ = $C_{18}H_{34}O_3$(:N·NH·CO·NH_2). F: 134—135° (HOLDE, MARCUSSON, *B.* 36, 2659).

10. Dokosanol-(14)-on-(13)-säure-(1), ν-Oxy-μ-oxo-behensäure $C_{22}H_{42}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_7$·CH(OH)·CO·$[CH_2]_{11}$·CO_2H oder Dokosanol-(13)-on-(14)-säure-(1), μ-Oxy-ν-oxo-behensäure $C_{22}H_{42}O_4$ = CH_3·$[CH_2]_7$·CO·CH(OH)·$[CH_2]_{11}$·CO_2H.

Hydrobromid, μ- oder ν-Brom-μ.ν-dioxy-behensäure $C_{22}H_{43}O_4Br$ = CH_3·$[CH_2]_7$·CH(OH)·CBr(OH)·$[CH_2]_{11}$·CO_2H oder CH_3·$[CH_2]_7$·CBr(OH)·CH(OH)·$[CH_2]_{11}$·CO_2H. *B.* Aus der Glycidsäure CH_3·$[CH_2]_7$·CH·CBr·$[CH_2]_{11}$·CO_2H (CH und CBr über O verbunden) oder CH_3·$[CH_2]_7$·CBr·CH·$[CH_2]_{11}$·CO_2H (CBr und CH über O verbunden) (Syst. No. 2572) durch Wasser (HAASE, STUTZER, *B.* 36, 3604). — Schüppchen. F: 71°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Äther und Alkohol.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Buten-(2)-ol-(2)-al-(4)-säure-(1), α-Oxy-γ-oxo-α-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β-formyl-acrylsäure $C_4H_4O_4$ = OHC·CH:C(OH)·CO_2H (vgl. S. 747, No. 2).

β-Chlor-α-oxy-β-formyl-acrylsäure, Mucooxychlorsäure $C_4H_3O_4Cl$ = OHC·CCl: C(OH)·CO_2H. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 1 Tl. Mucochlorsäure OHC·CCl:CCl·CO_2H und 35 Tln. Wasser bei 0° mit 1½ Mol.-Gew. feingepulvertem Bariumhydroxyd, läßt über Nacht stehen, entfernt überschüssiges Bariumhydroxyd durch CO_2 und fällt durch das gleiche Volum Alkohol mucooxychlorsaures Barium; man zerlegt das Bariumsalz durch die theoretische Menge verdünnter Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 160). — Prismen (aus Wasser). F: 114—115°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroin (H., PA.). — Wird von Bromwasser in Oxalsäure und Chlordibromacetaldehyd zerlegt (H., PA.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser erfolgt Spaltung in Ameisensäure, Oxalsäure, CO_2 und HCl (H., PA.). Gibt mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung Chlorglyoxalphenylhydrazon OHC·CCl:N·NH·C_6H_5 (Syst. No. 2048) (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **38**, 2987 Anm. 3). Wird durch Eisenchlorid selbst in sehr verdünnter Lösung tiefgranatrot gefärbt (H., PA.). — $K_2C_4HO_4Cl$. Tafeln (H., PA.). — $Ag_2C_4HO_4Cl$. Niederschlag (H., PA.). — $BaC_4HO_4Cl + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (H., PA.).

β-Chlor-α-äthoxy-β-formyl-acrylsäure $C_6H_7O_4Cl$ = OHC·CCl:C(O·C_2H_5)·CO_2H. *B.* Aus β-Chlor-α-äthoxy-β-formyl-acrylsäure-äthylester (s. u.) durch etwas Wasser oder durch Extraktion des aus mucooxychlorsaurem Silber und Äthyljodid entstehenden Reaktionsproduktes mit gewöhnlichem (wasserhaltigem) Äther (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 164). — Prismen (aus Benzol). F: 94—95°. Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Ligroin. — Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer und wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

β-Chlor-α-äthoxy-β-formyl-acrylsäure-äthylester $C_8H_{11}O_4Cl$=OHC·CCl:C(O·C_2H_5)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus dem Silbersalz der Mucooxychlorsäure und überschüssigem Äthyljodid (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 163). — Dickflüssig. — Geht schon an feuchter Luft in die Säure OHC·CCl:C(O·C_2H_5)·CO_2H (s. o.) über.

β-Brom-α-oxy-β-formyl-acrylsäure, Mucooxybromsäure $C_4H_3O_4Br$ = OHC·CBr: C(OH)·CO_2H. *B.* Man versetzt eine kalte wäßr. Lösung von Mucobromsäure OHC·CBr: CBr·CO_2H mit 1½ Mol.-Gew. Bariumhydroxyd, fällt aus der durch CO_2 vom überschüssigen Barium befreiten Lösung durch Alkohol das Bariumsalz und zerlegt dieses durch Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 148). — Allmählich krystallinisch erstarrender Sirup. F: 111—112°. Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroin. — Bromwasser bewirkt Spaltung in Oxalsäure und Bromal. Die wäßr. Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zersetzt sich beim Kochen mit Barytwasser oder mit $BaCO_3$ in Ameisensäure, Oxalsäure, HBr und CO_2. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv granatrot gefärbt. — $K_2C_4HO_4Br + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_4HO_4Br$. Krystallinischer Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen oder Befeuchten mit konz. Salpetersäure. — $BaC_4HO_4Br + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator $1H_2O$.

β-Brom-α-äthoxy-β-formyl-acrylsäure $C_6H_7O_4Br$ = OHC·CBr:C(O·C_2H_5)·CO_2H. *B.* Durch Extraktion des aus mucooxybromsaurem Silber und überschüssigem Äthyljodid entstehenden Produktes mit gewöhnlichem Äther (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 153). — Prismen (aus Benzol). F: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und in heißem Benzol, weniger in CS_2 oder Ligroin. — Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

β-Brom-α-methoxy-β-formyl-acrylsäure-methylester $C_6H_7O_4Br$ = OHC·CBr:C(O·CH_3)·CO_2·CH_3. *B.* Aus dem Silbersalz der Mucooxybromsäure und Methyljodid in Gegenwart von trocknem Äther (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 152). — Dickflüssig. Nicht flüchtig.

β-Brom-α-äthoxy-β-formyl-acrylsäure-äthylester $C_8H_{11}O_4Br$ = OHC·CBr:C(O·C_2H_5)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus dem Silbersalz der Mucooxybromsäure, Äthyljodid und wasserfreiem Äther (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 152). — Nicht rein erhalten. Dickflüssig. Nicht flüchtig.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. ***Penten-(2)-ol-(2)-on-(4)-säure-(1), α-Oxy-γ-oxo-α-butylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β-acetyl-acrylsäure*** $C_5H_6O_4$ = CH_3·CO·CH:C(OH)·CO_2H ist desmotrop mit Acetonoxalsäure CH_3·CO·CH_2·CO·CO_2H, S. 747.

α-Äthoxy-β-acetyl-acrylsäure-äthylester $C_9H_{14}O_4$ = CH_3·CO·CH:C(O·C_2H_5)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Acetonoxalester CH_3·CO·CH_2·CO·CO_2·C_2H_5 und Orthoameisensäureester in Alkohol bei Gegenwart von Ammoniumchlorid (CLAISEN, *B.* **40**, 3908). — Wasserhelles Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Kp_{11}: 127—129°.

2. ***2-Methylsäure-buten-(1)-ol-(1)-on-(3), α-Oxy-γ-oxo-α-butylen-β-carbonsäure, α-[Oxymethylen]-acetessigsäure*** $C_5H_6O_4$ = HO·CH:C(CO·CH_3)·CO_2H ist desmotrop mit α-Formyl-acetessigsäure OHC·CH(CO·CH_3)·CO_2H, S. 749.

α-[Methoxymethylen]-acetessigsäure-methylester $C_7H_{10}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester, Orthoameisensäuretrimethylester und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *A.* 297, 19). — Öl. Kp_{16}: 150°. — Beim Verschmelzen mit Natrium-Acetessigsäuremethylester entsteht Methylxanthophansäure, Methylglaukophansäure und eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$ (s. u.) (LIEBERMANN, *B.* 39, 2075).

Methylglaukophansäure $C_{23}H_{20}O_{11}$ (?). Zur Zusammensetzung vgl. LIEBERMANN, TRUCHSÄSS, *B.* 42, 1410. — *B.* Beim Verschmelzen von Methoxymethylen-acetessigsäuremethylester mit Natrium-Acetessigsäuremethylester (LIEBERMANN, *B.* 39, 2075). — Dunkle Nadeln. F: 206°. — Liefert durch Behandlung mit Magnesiummethylat die Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ (S. 879) (LIEB., T., *B.* 40, 3585). — $NaC_{23}H_{19}O_{11}$. Grünblau metallglänzende Krystalle (L.).

Methylxanthophansäure $C_{16}H_{16}O_8$. *B.* Beim Verschmelzen von Methoxymethylen-acetessigsäuremethylester mit Natrium-Acetessigsäuremethylester (LIEB., *B.* 39, 2075). — Rote Nadeln oder tiefblau-metallglänzende Säulen (aus Benzol). F: 179°. — Konz. Schwefelsäure erzeugt bei 80—90° eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_7$ (?) (S. 881) (LIEB., *B.* 39, 2087). Liefert mit Hydrazinhydrat die Verbindung $C_{11}H_{10}O_4N_2$ (s. u.) (LIEB., LINDENBAUM, *B.* 40, 3582). Bei der Einw. von Magnesiummethylat entsteht die Verbindung $C_{16}H_{16}O_8$ (s. u.) (LIEB., LIN., *B.* 40, 3574, 3582; vgl. LIEB., *B.* 39, 2080).

Verbindung $C_{11}H_{10}O_4N_2$. *B.* Aus Methylxanthophansäure und Hydrazinhydrat in Methylalkohol (LIEB., LIN., *B.* 40, 3582). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 220°.

Verbindung $C_{16}H_{16}O_8$. Zur Zusammensetzung vgl. LIEB., LIN., *B.* 40, 3581, 3574. — *B.* Bei der Einw. von Magnesiummethylat auf Methylxanthophansäure (LIEB., *B.* 39, 2080). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 162° unter Zersetzung (LIEB., *B.* 39, 2080); beim Erhitzen im vorgewärmten Bade erhält man Werte bis 173° (LIEB., LIN., *B.* 40, 3580 Anm. 1). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge einen flüchtigen, die Jodoformreaktion gebenden Stoff und Resacetophenoncarbonsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot C:CH \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \\ HO \cdot C:CH \cdot C \cdot OH \end{matrix}$ (LIEB., *B.* 39, 2082, 2084; LIEB., LIN., *B.* 40, 3570, 3577). Liefert beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in die heiße Benzollösung die Verbindung $C_{16}H_{15}O_7Br$ (s. u.) (LIEB., LIN., *B.* 40, 3573). Mit p-Brom-phenylhydrazin entsteht das p-Brom-phenylhydrazon des Resacetophenoncarbonsäure-methylesters (Syst. No. 1433) (LIEB., LIN., *B.* 40, 3572, 3577).

Verbindung $C_{16}H_{15}O_7Br$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in die Benzollösung der Verbindung $C_{16}H_{16}O_8$ (s. o.) (LIEB., LIN., *B.* 40, 3581). — Schmilzt bei 188° unter Zersetzung. — Geht durch Einw. von wasserhaltigen Lösungsmitteln wieder in die ursprüngliche Verbindung $C_{16}H_{16}O_8$ über.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$. Zur Konstitution vgl. LIEB., TRUCHSÄSS, *B.* 42, 1410. — *B.* Beim Verschmelzen von Methoxymethylen-acetessigsäuremethylester mit Natrium-Acetessigsäuremethylester (LIEB., *B.* 39, 2075). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 133°. In Alkali unlöslich. — Bei der Entalkylierung nach ZEISEL, ferner mit konz. Schwefelsäure oder siedender alkoholischer Kalilauge entsteht die saure Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$ (S. 881) (LIEB., TR., *B.* 42, 1410).

Hydrazon $C_{18}H_{20}O_4N_2$ der Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$ in Alkohol und 45%iger Hydrazinhydratlösung (LIEB., TR., *B.* 42, 1412). — F: 141—142°.

α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-methylester $C_8H_{12}O_4$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester, Orthoameisensäuretriäthylester und Essigsäureanhydrid (CLAISEN, *A.* 297, 18). — Schwach gelbrötliches Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 265—268°; Kp_{45}: 173—174°.

α-[Methoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-Oxymethylen-acetessigsäureäthylesters (s. S. 749 bis 750) und Methyljodid (CLAISEN, *A.* 297, 19). — Öl. Kp_{19}: 150—152°.

α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_4$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhält ein Gemisch aus Acetessigester (1 Mol.-Gew.), Essigsäureanhydrid (2 Mol.-Gew.) und Orthoameisensäureester (1 Mol.-Gew.) 30—40 Minuten in lebhaftem Sieden, destilliert sofort nach dem Erhitzen alles unter 195° Siedende ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum (CLAISEN, *A.* 297, 16; D. R. P. 77354; *B.* 28 Ref., 82). Aus Oxymethylenacetessigester (S. 749—750) durch Kochen mit Orthoameisensäureester unter dauernder Entfernung der niedrig siedenden Reaktionsprodukte oder durch Erhitzen des Silbersalzes mit Äthyljodid auf 100° (CL., *A.* 297, 28). — Farblose dicke Flüssigkeit, die in Kältemischung nicht erstarrt und sich beim Aufbewahren färbt. Kp_{15}: 149—151°. Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 264—266° unter einiger Zersetzung. D^{15}: 1,0737. — Bei längerer Berührung mit Wasser entsteht Oxymethylenacetessigester. Wird durch wenig konz. Schwefelsäure zunächst dunkelbraunrot, dann undurchsichtig schwarzgrün gefärbt.

Bei der Einw. von ca. 19%igem absolut-alkoholischem Ammoniak wird α-Aminomethylenacetessigester $H_2N\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 750) gebildet (CL., *A.* **297**, 29). Gibt beim Erwärmen mit alkalischen Agenzien (festem Kaliumcarbonat, Kaliumphenolat, Kaliumacetat, Natracetessigester) intensive Rotfärbung unter Bildung von Äthylxanthophansäure (S. 880) neben Äthylglaukophansäure (s. u.) (CL., *A.* **297**, 47); bei Verwendung von Natracetessigester erhielt LIEBERMANN (*B.* **39**, 2073) neben Äthylxanthophansäure und Äthylglaukophansäure eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ (S. 881). Kondensiert sich mit Natracetessigester in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu Methenyl-bis-acetessigester (CL., *A.* **297**, 35). Äthoxymethylenacetessigester gibt beim Erhitzen mit Alkohol und etwas alkoholischer Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° β-Äthoxy-crotonsäureäthylester (CL., *A.* **297**, 18). Kondensiert sich mit α-Cyan-propionsäureamid zu 2-Oxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-5-cyan-6-oxo-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (?) $HN{<}\begin{matrix}CO\text{———————}C(CH_3)(CN)\\ C(OH)(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}{>}CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (?) (Syst. No. 3374) (ERRERA, *B.* **34**, 3693; ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 161). Kondensiert sich mit Indandion-(1.3) in Natriumcarbonatlösung zu der Verbindung $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}{>}CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1343) (E., CASARDI, *G.* **35** I, 1). Liefert durch Kondensation mit Resacetophenoncarbonsäureester $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:CH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\\ HO\cdot C:CH\cdot C\cdot OH\end{matrix}$ durch Natriumäthylat den Ester $C_{16}H_{14}O_7$ [s. bei Resacetophenoncarbonsäureäthylester (Syst. No. 1433)] (LIEB., LINDENBAUM, *B.* **42**, 1395). Beim Eintröpfeln von Phenylhydrazin in eine auf −10° abgekühlte ätherische Lösung des Äthoxymethylenacetessigesters entsteht das Phenylhydrazon des Formylacetessigesters $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049), das beim Erwärmen sehr leicht in 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{=====}C\cdot CH_3\\ CH:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3643) übergeht (CLAISEN, *A.* **295**, 303, 311; Höchster Farbwerke, D. R. P. 79086; *Frdl.* **4**, 1191).

Äthylglaukophansäure (ursprünglich **Glaukophansäure** genannt) $C_{25}H_{24}O_{11}$ (?). Zur Zusammensetzung vgl. LIEBERMANN, TRUCHSÄSS, *B.* **42**, 1405. — *B.* Als Natriumsalz neben dem Natriumsalz der Äthylxanthophansäure durch Erhitzen von α-Äthoxymethylenacetessigester (2 Mol.-Gew.) mit Natracetessigester (1 Mol.-Gew.) (CLAISEN, *A.* **297**, 55). Man zerlegt das in Chloroform suspendierte Natriumsalz durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, fällt die Chloroformlösung mit Äther und krystallisiert aus Benzol um (CL.; LIEB., TR.). — Schwarze Nädelchen mit schwach bräunlich-grünem Oberflächenschimmer (aus heißem Benzol). F: 188—189° (CL.). Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Nitrobenzol, etwas in heißem Wasser (CL.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief dunkelblau (CL.). — Wird von warmer verdünnter Salpetersäure in eine Verbindung umgewandelt, welche aus Chloroform in gelblichen Nadeln krystallisiert, bei 170° sich bräunt, bei 194° schmilzt, Äthoxylgruppen enthält, stickstofffrei ist, sich in konz. Schwefelsäure tiefblau löst und beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat eine blaue Lösung gibt (LIEB., *B.* **39**, 2088). Liefert bei der Einw. von Hydrazinsulfat eine Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ (S. 881) (LIEB., TR., *B.* **40**, 3588). Durch Behandlung mit Magnesiummethylat erhält man eine Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ (s. u.) (LIEB., TR., *B.* **40**, 3585). — $NaC_{25}H_{23}O_{11}$. Äußerst feine Nädelchen und Flitter von grünem Bronzeglanz; schwer löslich in siedendem Alkohol mit tiefblauer, etwas violettstichiger Farbe; dunkelblau löslich in siedendem Wasser (CL.). — $RbC_{25}H_{23}O_{11}$ (bei 115°). Kantharidenglänzende Kryställchen (aus siedendem Alkohol). In wäßr. Alkohol mit blauer Farbe löslich (LIEB., TR., *B.* **42**, 1409). — $CsC_{25}H_{23}O_{11}$. Gleicht dem Rubidiumsalz, ist jedoch weit schwerer löslich (LIEB., TR.). — p-Brom-anilin-Salz $C_{25}H_{24}O_{11}+C_6H_6NBr$. Grüngoldglänzender krystallinischer Niederschlag (LIEB., TR.). — p-Jod-anilin-Salz $C_{25}H_{24}O_{11}+C_6H_6NI$. Gleicht dem p-Brom-anilin-Salz (LIEB., TR.). — Pyridin-Salz $C_{25}H_{24}O_{11}+C_5H_5N$. Kantharidenglänzend, dissoziiert in Benzol (LIEB., TR.). — p-Brom-chinolin-Salz $C_{25}H_{24}O_{11}+C_9H_6NBr$. Goldglänzender Niederschlag (LIEB., TR.). — p-Jod-chinolin-Salz $C_{25}H_{24}O_{11}+C_9H_6NI$. Violetter Niederschlag, aus Benzol umkrystallisierbar (LIEB., TR.).

Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$. *B.* Durch Einw. von Magnesiummethylat auf Methylglaukophansäure oder Äthylglaukophansäure (LIEB., TR., *B.* **40**, 3585). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 217°. Schwer löslich in organischen Mitteln. Leicht löslich in kaltem Alkali mit gelber Farbe, ebenso in konz. Schwefelsäure. — Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoff die Verbindung $C_{20}H_{17}O_8Br$. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht die Verbindung $C_{20}H_{16}O_9Br_2$ oder $C_{20}H_{18}O_9Br_2$. Mit Bromphenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_{17}H_{17}O_4N_2Br$ Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Triacetylderivat.

Diacetylderivat $C_{24}H_{22}O_{11}$ **der Verbindung** $C_{20}H_{18}O_9$. *B.* Wurde einmal beim Acetylieren der Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ mit (wenig) Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

erhalten (LIEB., TR., *B.* **40**, 3586). — F: 166°. — Geht durch weitere Acetylierung in das Triacetylderivat $C_{26}H_{24}O_{12}$ über.

Triacetylderivat $C_{26}H_{24}O_{12}$ der Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEB., TR., *B.* **40**, 3586). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. — Spaltet bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure die drei Acetylreste unter Rückbildung der Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ ab.

Hydrazon $C_{20}H_{20}O_8N_2$ der Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ und Hydrazinhydrat in methylalkoholischer Lösung (LIEB., TR., *B.* **40**, 3587). — Nadeln. Schmilzt bei 217° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien und in konz. Salzsäure.

Verbindung $C_{20}H_{17}O_8Br$. *B.* Durch Einw. von trocknem Bromwasserstoff auf die Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ in Chloroformlösung (LIEB., TR., *B.* **40**, 3586). — Orangerote Nadeln. F: 245°. — Wird durch feuchte Lösungsmittel, besser durch Kochen mit Eisessig, unter Abspaltung von HBr in die ursprüngliche Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ zurückverwandelt.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_9Br_2$ oder $C_{20}H_{18}O_9Br_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ in Schwefelkohlenstoff (LIEB., TR., *B.* **40**, 3587). — Weiße Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

Verbindung $C_{17}H_{17}O_4N_2Br$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ und Bromphenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung beim Erwärmen (LIEB., TR., *B.* **40**, 3587). — Nadeln (aus Benzol und Eisessig). F: 161—163° (Zers.).

Äthylxanthophansäure (ursprünglich Xanthophansäure genannt) $C_{18}H_{20}O_8$ = $C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **40**, 3576. — *B.* Als Natriumsalz neben dem Natriumsalz der Äthylglaukophansäure durch Erhitzen von Äthoxymethylenacetessigester (2 Mol.-Gew.) mit Natracetessigester (1 Mol.-Gew.); man fällt die wäßr. Lösung der Schmelze mit Essigsäure und entzieht dem Niederschlag durch Chloroform die Äthylxanthophansäure, die aus der eingeengten Chloroformlösung durch Ligroin gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert wird (CLAISEN, *A.* **297**, 49). — Zu Halbkugeln vereinigte orangegelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 143—144° (CL.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, kaum in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform (CL.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot (CL.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schön fluorescierende Lösung (gelbrot in der Durchsicht, moosgrün im auffallenden Licht; charakteristisch) (CL.), aus der durch Wasser eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_7$ (?) (S. 881) gefällt wird (LIEB., *B.* **39**, 2086). Bei der Einw. von schwefelsaurem Hydrazin oder salzsaurem Semicarbazid (und Natriumacetat) entsteht die Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ (S. 881) (LIEB., LIN., *B.* **40**, 3574, 3582, 3583). Bei der Einw. von Natriummethylat entsteht eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 143° (LIEB., *B.* **39**, 2078). Magnesiummethylat erzeugt die Verbindung $C_{17}H_{18}O_8$ (s. u.) (LIEB., LIN., *B.* **40**, 3574, 3582). Bei der Einw. von Natriumäthylat entsteht die Verbindung $C_{15}H_{16}O_7$ (?) (S. 881) (CL., *A.* **297**, 53). Äthylxanthophansäure gibt ein p-Brom-phenylhydrazon $C_{24}H_{25}O_7N_2Br$ (LIEB., LIN., *B.* **41**, 1611). — Äthylxanthophansäure färbt in alkoholischer Lösung die Haut intensiv rot mit einem Stich ins Rosaviolette (CL., *A.* **297**, 51). — $NaC_{18}H_{19}O_8$. Dumpfrote Kryställchen (aus Alkohol) (CL., *A.* **297**, 52). — $KC_{18}H_{19}O_8$. Dumpfrote Krystalle (aus Alkohol) (CL.).

Äthylxanthophansäure-p-brom-phenylhydrazon $C_{24}H_{25}O_7N_2Br = C_{18}H_{20}O_7{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Äthylxanthophansäure und p-Brom-phenylhydrazin in Benzol (LIEB., LIND., *B.* **41**, 1611). — Alizarinrote Nädelchen (aus Benzol). F: 180—181°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol; unlöslich in wäßr. Alkali. Löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz. — Wird durch verdünnte Säuren auch bei kurzem Erwärmen nicht verändert.

Verbindung $C_{17}H_{18}O_8$. Zur Zusammensetzung vgl. LIEB., LIN., *B.* **40**, 3574, 3581. — *B.* Bei der Einw. von Magnesiummethylat auf Äthylxanthophansäure (LIEB., *B.* **39**, 2079). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 160—161°, bei raschem Erhitzen bis 173° (LIEB., LIN., *B.* **40**, 3580 Anm.). — Liefert beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in die heiße Benzollösung die Verbindung $C_{17}H_{17}O_7Br$ (s. u.) (LIEB., LIN., *B.* **40**, 3573, 3581). Liefert beim Kochen mit Kalilauge eine flüchtige, die Jodoformreaktion gebende Substanz und Resacetophenoncarbonsäure $\begin{matrix} HO_2C\cdot C{:}CH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HO\cdot C{:}CH\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ (LIEB., *B.* **39**, 2082; LIEB., LIN., *B.* **40**, 3570, 3577). Mit p-Brom-phenylhydrazin entsteht das p-Brom-phenylhydrazon des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters (F: 224°) (LIEB., LIN., *B.* **40**, 3579).

Verbindung $C_{17}H_{17}O_7Br$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in die Benzollösung der Verbindung $C_{17}H_{18}O_8$ (LIEB., LIN., *B.* **40**, 3581). — Citronengelbe Nadeln. Schmilzt bei 208° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. — Wird

momentan zersetzt durch Alkohol, Aceton und Wasser unter Rückbildung der Verbindung $C_{17}H_{18}O_8$.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$. Zur Zusammensetzung vgl. LIEB., LIN., *B.* 40, 3575. — *B.* Durch Einw. von schwefelsaurem Hydrazin oder salzsaurem Semicarbazid auf Äthylxanthophansäure in Gegenwart von Natriumacetat (LIEB., LIN., *B.* 40, 3582). Aus dem Natriumsalz der Äthylglaukophansäure und schwefelsaurem Hydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (LIEB., TRUCHSÄSS, *B.* 40, 3588). — Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 193° (LIEB., TR.), 193—195° (LIEB., LIN.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol mit bläulicher Fluorescenz (LIEB., LIN.). Löslich in Sodalösung, fast unlöslich in Dicarbonatlösung. Löst sich in verdünnten Säuren erst beim Erwärmen (LIEB., LIN.). — Wird durch rauchende Salzsäure bei 110° im geschlossenen Rohr, durch Jodwasserstoff + Essigsäureanhydrid sowie durch 10%iges Alkali zu der sauren Verbindung $C_{10}H_8O_4N_2$ (s. u.) verseift (LIEB., LIN., *B.* 40, 3583).

Verbindung $C_{10}H_8O_4N_2$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110°, mit Jodwasserstoffsäure (+ Essigsäureanhydrid) oder mit 10%igem Alkali (LIEB., LIN., *B.* 40, 3583, 3588). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 331—333° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien und Dicarbonat. Die alkalische und alkoholische Lösung fluorescieren schwach bläulich.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_7$ (?). *B.* Aus einer Lösung von Äthylxanthophansäure in 20 Tln. Benzol durch 2 Mol.-Gew. alkoholisches Natriumäthylat unter Kühlung (CLAISEN, *A.* 297, 53). — Prismen oder Nadeln (aus Kohlenstofftetrachlorid). F: 118—120°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Natriumcarbonatlösung mit gelber Farbe. — Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrotviolett bis braunrot gefärbt.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_7$ (?). *B.* Durch Einw. konz. Schwefelsäure auf Methylxanthophansäure oder Äthylxanthophansäure (LIEB., *B.* 39, 2087). — Musivgoldähnliche Plättchen (aus Eisessig). F: 185°. Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem verdünntem Alkali mit dunkelgelbroter Farbe. — Liefert mit Brom in siedendem Eisessig ein Bromderivat (F: 270—275°), welches in konz. Schwefelsäure gelb fluoresciert.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_5 = C_{13}H_{12}(CO)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. LIEB., TRUCHSÄSS, *B.* 42, 1412. — *B.* Entsteht neben Äthylxanthophansäure und Äthylglaukophansäure beim Verschmelzen von Äthoxymethylenacetessigester mit Natracetessigester (LIEB., *B.* 39, 2073). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 97°. Unlöslich in Alkali. — Liefert ein p-Brom-phenylhydrazon. Bei der Entalkylierung nach ZEISEL, ferner mit konz. Schwefelsäure oder siedender alkoholischer Kalilauge entsteht die Säure $C_{16}H_{14}O_5$, mit kalter alkoholischer Kalilauge die Estersäure $C_{16}H_{13}O_5\cdot C_2H_5$ (LIEB., TRUCHSÄSS, *B.* 42, 1410).

Hydrazon $C_{20}H_{24}O_4N_2$ der Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ durch wäßr. Hydrazinhydratlösung in siedendem Alkohol (LIEB., TRUCHSÄSS, *B.* 42, 1412). — Weiße Flocken (aus Benzol-Ligroin). F: 127°.

p-Brom-phenylhydrazon $C_{26}H_{27}O_4N_2Br$ der Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ und überschüssigem p-Brom-phenylhydrazin in wenig Methylalkohol bei 50° (LIEB., *B.* 39, 2073). — Blaßgelbe Nadeln. F: 178°.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_5 = C_{16}H_{13}O_5\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ durch kalte alkoholische Kalilauge (LIEB., TRUCHSÄSS, *B.* 42, 1412). — F: 212—214°. — Gibt bei weiterer Behandlung mit alkoholischer Kalilauge die Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ durch Entalkylierung nach ZEISEL, durch konz. Schwefelsäure oder siedende alkoholische Kalilauge (LIEB., TRUCHSÄSS, *B.* 42, 1410). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 274°; zersetzt sich bei 285° noch nicht. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Sehr leicht löslich in kalten Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak, leicht in Barytwasser und in Calciumcarbonat und Wasser. — Kaliumsalz. Nadeln. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_5$.

3. 3-Methylsäure-penten-(2)-ol-(2)-on-(4), β-Oxy-δ-oxo-β-amylen-γ-carbonsäure, β-Oxy-α-acetyl-crotonsäure $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot C(OH):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Mono-enol-Form der Diacetessigsäure, vgl. S. 751).

β-Acetoxy-α-acetyl-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{14}O_5 = CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Diacetessigester in Gegenwart von Pyridin (CLAISEN, HAASE, *B.* 33, 1245). — Öl. Kp_{10}: 142—144°. — Wird von Wasser und Alkalien leicht zersetzt.

2. Oxy-oxo-carbonsäure mit 5 Sauerstoffatomen.

Butandiol-(2.4)-on-(3)-säure-(1), α.γ-Dioxy-β-oxo-propan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxy-acetessigsäure $C_4H_6O_5$ = HO·CH_2·CO·CH(OH)·CO_2H.

α.γ-Diäthoxy-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_5$ = C_2H_5·O·CH_2·CO·CH(O·C_2H_5)·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Äthyläthterglykolsäureäthylester in Benzol mit Natrium; man zerlegt die entstandene Natriumverbindung mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge 50%iger Essigsäure (CONRAD, *B.* 11, 58; vgl. GEUTHER, WACKENRODER, *J.* 1867, 454). Man versetzt eine Lösung von 5,3 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol allmählich mit 20 g Chloräthoxyacetessigester (S. 872) und kocht 3 Stunden (FITTIG, ERLENBACH, *A.* 269, 28). — Flüssig. Kp: 245° (C.); Kp_{11}: 131—132° (F., E.). Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol (F., E.). — Zersetzt sich bei der Einw. von Alkalien (bei längerem Stehen oder beim Kochen) in Alkohol, symm. Diäthoxyaceton und CO_2 (F., E.; GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* [3] 1, 12). Löst Natrium (C.; F., E.). Gibt ein in Wasser unlösliches Bariumsalz (C.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (C.).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. **Butanolondisäure, β-Oxy-α-oxo-äthan-α.β-dicarbonsäure, α-Oxy-α'-oxo-bernsteinsäure, Oxy-oxalessigsäure** $C_4H_4O_6$ = HO_2C·CO·CH(OH)·CO_2H bezw. **Butendioldisäure, α.β-Dioxy-äthylen-α.β-dicarbonsäure, Dioxymaleinsäure und Dioxyfumarsäure** $C_4H_4O_6$ = HO_2C·C(OH):C(OH)·CO_2H s. S. 540, 541.

α-Äthoxy-α'-oxo-bernsteinsäure-diäthylester, Äthoxy-oxalessigsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_6$ = C_2H_5·O_2C·CO·CH(O·C_2H_5)·CO_2·C_2H_5. *B.* Man übergießt Natriumäthylat (aus 9 g Natrium) mit absolutem Äther, fügt 70 g Oxalsäurediäthylester und dann 51 g Äthyläthterglykolsäureäthylester hinzu (W. WISLICENUS, SCHEIDT, *B.* 24, 433). — Öl. Kp_{17}: 155° bis 156°. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (W., SCH., *B.* 24, 433). — Geht bei 180—200° unter Abspaltung von CO in Äthoxymalonester über (W., MUENZESHEIMER, *B.* 31, 552). Verbindet sich in wäßr. Lösung direkt mit Phenylhydrazin (W., SCH., *B.* 24, 4210). Beim Kochen mit Eisessig und Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon des 4-Keto-1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylesters
C_6H_5·NH·N:C ——— C·CO_2·C_2H_5
OC—N(C_6H_5)·N
(W., SCH., *B.* 24, 4212). $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tief violett (W., SCH., *B.* 24, 433).

2. **2-Methyl-pentanol-(2)-on-(4)-disäure, γ-Oxy-α-oxo-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Oxy-α'-oxo-α-methyl-glutarsäure** $C_6H_8O_6$ = HO_2C·C(OH)(CH_3)·CH_2·CO·CO_2H. *B.* Die zugehörige Lactonsäure OC·CH_2·C(CH_3)·CO_2H / OC——O (α-Keto-γ-valerolacton-γ-carbonsäure, Syst. No. 2620) entsteht aus Brenztraubensäure beim Stehen für sich, durch Einw. von Salzsäure oder trocknem Chlorwasserstoff oder von etwas konz. Schwefelsäure (DE JONG, *R.* 20, 90; WOLFF, *A.* 317, 6); die Salze der Lactonsäure gehen durch Kochen der wäßr. Lösung in die sauren Salze der γ-Oxy-α-oxo-butan-α.γ-dicarbonsäure über; die neutralen Salze entstehen durch Neutralisieren der sauren Salze in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur durch die zugehörigen Carbonate (DE J., *R.* 21, 192). Die freie Säure wird aus dem sauren Bariumsalz durch die berechnete Menge Schwefelsäure erhalten (DE J., *R.* 20, 99). — Sirup. — Geht allmählich in die Lactonsäure über (DE J., *R.* 20, 99). Die neutralen Salze werden durch Kochen ihrer wäßr. Lösung nicht verändert, beim Erhitzen in alkalischer Lösung dagegen erfolgt vollständige Umwandlung in brenztraubensaures Salz (DE J., *R.* 21, 195). — $NH_4C_6H_7O_6$. Nadeln (DE J., *R.* 21, 192). — $KC_6H_7O_6$. Nadeln (DE J., *R.* 21, 193). — $K_2C_6H_6O_6$ + H_2O. Gummiartige gelbliche Masse (DE J., *R.* 21, 194). — $AgC_6H_7O_6$. Weiße Nadeln (DE J., *R.* 21, 193). — $Ag_2C_6H_6O_6$. Farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen mit Wasser schwärzen und zersetzen (DE J., *R.* 21, 194). — $Ba(C_6H_7O_6)_2$.

Nadeln. In Wasser nicht leicht löslich. Zersetzt sich bei längerem Kochen (DE J., R. **20**, 99). — $BaC_6H_6O_6 + H_2O$. Gummiartige gelbliche Masse (DE J., R. **21**, 193).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_6$.

1. ***Heptanol-(4)-on-(2)-disäure, γ-Oxy-α-oxo-pentan-α.ε-dicarbonsäure, γ-Oxy-α-oxo-pimelinsäure*** $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, oder ***Heptanol-(2)-on-(4)-disäure, α-Oxy-γ-oxo-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α-Oxy-γ-oxo-pimelinsäure*** $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_7H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Oxallävulinsäureester in Alkohol mit Aluminiumamalgam und Wasser (WISLICENUS, GOLDSTEIN, MUENZESHEIMER, B. **31**, 626). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{16}: ca. 210°. — Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° zu Pimelinsäure reduziert.

2. ***3-Methylsäure-hexanol-(3)-on-(5)-säure-(1), β-Oxy-δ-oxo-pentan-α.β-dicarbonsäure, Acetonyläpfelsäure*** $C_7H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder ***3-Methylsäure-hexanol-(4)-on-(5)-säure-(1), γ-Oxy-δ-oxo-pentan-α.β-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stündigem Kochen von γ-Acetyl-aconitsäure-triäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 860) mit alkoholischem Kali (RUHEMANN, TYLER, Soc. **69**, 533; vgl. R., Soc. **71**, 324; R., STAPLETON, Soc. **77**, 805). — Monokline (HUTCHINSON, Soc. **71**, 324 Anm.) Rhomboeder. F: 145—146° (R., T.). Äußerst löslich in Wasser (R., T.). — Verbindet sich mit Phenylhydrazin ohne Wasseraustritt zu dem Salz $C_7H_{10}O_6 + 2C_6H_8N_2$ (R., T.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt (R., T.). — $Ag_2C_7H_8O_6$. Krystallinisch. Leicht löslich in siedendem Wasser (R., T.). — $BaC_7H_8O_6 + H_2O$ (bei 110°). Pulver. Äußerst löslich in Wasser (R., T.).

3. ***3-Methylsäure-hexanol-(1)-on-(4)-säure-(6), ε-Oxy-β-oxo-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α-[β-Oxy-äthyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

α-[β-Acetoxy-äthyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-dimethylester $C_{11}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von [β-Brom-äthyl]-acetat $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ und Natrium-Acetondicarbonsäuredimethylester auf 120° (HALLER, MARCH, C. r. **139**, 100; Bl. [3] **33**, 621). — Kp_{20}: 152—155°.

α-[β-Acetoxy-äthyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{13}H_{20}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Dimethylester (s. o.) (H., M., C. r. **139**, 101; Bl. [3] **33**, 622). — Kp_{20}: 162—165°.

4. 3-Methyl-4-methylsäure-hexanol-(3)-on-(5)-säure-(1), β-Oxy-δ-oxo-β-methyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Dinitril („dimolekulares Cyanaceton") $C_8H_{10}O_2N_2 = NC \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man übergießt 40 Tle. Chloraceton mit der Lösung von 7 Tln. Kaliumcyanid (von 96%) in 50 Tln. Wasser (GLUTZ, J. pr. [2] **1**, 141; OBRÉGIA, A. **266**, 338). Aus acetonsulfonsaurem Kalium und KCN (?) (BENDER, B. **4**, 518; vgl. O., A. **266**, 336). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 179—180° und zersetzt sich bei 182—184° (O.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther und Benzol, ziemlich leicht in siedendem und noch leichter in Alkohol, Chloroform und Aceton (O.). — Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht die Verbindung $\overset{\displaystyle O\text{—}CO\text{—}CH_2}{CH_3 \cdot C{:}C(CN) \cdot C(CH_3)(OH)}$ (Syst. No. 2624), deren Bromderivat $C_8H_8O_3NBr$ durch Einw. von Brom auf die alkoholische Lösung des Dinitrils erhalten wird (O.). Die wäßr. Lösung des Dinitrils wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (O.).

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_7$.

1. ***Hexantetrol-(2.3.4.6)-on-(5)-säure-(1), α.β.γ.ε-Tetraoxy-δ-oxo-pentan-α-carbonsäure, „Oxyglykonsäure".*** Linksdrehende Form, „d-Oxyglykon-

säure" $C_6H_{10}O_7$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(H)(OH)\cdot C(OH)(H)\cdot C(H)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben d-Arabinose, Ameisensäure und Glykolsäure durch Oxydation von d-glykonsaurem Calcium mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von basischem Ferriacetat (RUFF, *B.* **32**, 2270). Bei der Gärung von d-Glykose oder d-Glykonsäure in Gegenwart von Hefewasser und Kreide durch einen Mikrokokkus, der sich auf Blumen und Früchten findet (BOUTROUX, *C. r.* **102**, 924; **111**, 185; *A. ch.* [6] **21**, 565). Durch Einw. des Sorbosebacteriums auf d-Glykonsäure in einer 0,5%igen Hefeabkochung bei 18—25° (BERTRAND, *A. ch.* [8] **3**, 281). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther (BOU., *C. r.* **102**, 925). $[\alpha]_D$ in Wasser: —14,5° (c = 2) (BOU., *C. r.* **111**, 186; *A. ch.* [6] **21**, 566). — Reduziert Silberlösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme (mit Spiegelbildung), FEHLINGsche Lösung in der Wärme (BOU., *C. r.* **102**, 925, 926). Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Xylotrioxyglutarsäure (S. 553), Traubensäure, eine Dioxybuttersäure (S. 399, No. 3) und Glyoxylsäure (BOU., *C. r.* **127**, 1224). — Gibt die α-Naphthol-, Resorcin-, Phloroglucin- und Orcinreaktion (NEUBERG, *H.* **31**, 564, 573).

$Ca(C_6H_9O_7)_2+3H_2O$. Monokline (BOUTROUX, *A. ch.* [6] **21**, 566; WYROUBOW, *A. ch.* [8] **3**, 284) Krystalle. Verliert bei 130° 2 H_2O, den Rest nicht ohne völlige Zersetzung (RUFF, *B.* **32**, 2270). 100 ccm der gegen 15° gesättigten Lösung enthalten 0,079 g Salz (BOU., *C. r.* **102**, 926); löst sich in ca. 600 Tln. Wasser von 20° (R.); in siedendem Wasser weniger als zu 1% löslich (BERTRAND, *A. ch.* [8] **3**, 283). — $Sr(C_6H_9O_7)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln. 100 ccm der gegen 15° gesättigten Lösung enthalten 0,35 g Salz (BOU., *C. r.* **102**, 926; *A. ch.* [6] **21**, 567). — $Cd(C_6H_9O_7)_2 + 2H_2O$. Prismen. 100 ccm der gegen 15° gesättigten Lösung enthalten 1,51 g Salz; sehr leicht löslich in kochendem Wasser unter allmählicher Zersetzung (BOU., *C. r.* **102**, 926; *A. ch.* [6] **21**, 568). — $Pb(C_6H_9O_7)_2 + 2H_2O$. Kryställchen (BOU., *C. r.* **111**, 186; *A. ch.* [6] **21**, 568).

2. ***Hexantetrolalsäure, α.β.γ.δ-Tetraoxy-ε-oxo-pentan-α-carbonsäure, Tetraoxyadipinaldehydsäure, Glykuronsäure (Glucuronsäure).*** Aktive Form. d-Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$ = $OHC\cdot C(OH)(H)\cdot C(H)(OH)\cdot C(OH)(H)\cdot C(OH)(H)\cdot CO_2H$. *V.* Findet sich in Bestandteilen und Ausscheidungsprodukten des Tierkörpers in Form der sogenannten „gepaarten Glykuronsäuren", Verbindungen von wahrscheinlich meist glykosidartiger Konstitution (vgl.: E. FISCHER, PILOTY, *B.* **24**, 525; NEUBERG, NEIMANN, *H.* **44**, 115; HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **7**, 438), die durch hydrolysierende Agenzien in freie Glykuronsäure und den „Paarling" (Phenole, Alkohole usw.) zerfallen. Kommt in kleinen Mengen gepaart mit Phenol (Kresol), ferner mit Indoxyl (Skatoxyl) im normalen Harn vor (P. MAYER, NEUBERG, *H.* **29**, 267; C. TOLLENS, *H.* **61**, 105). Erheblich größere Mengen gepaarter Glykuronsäuren, deren Synthese z. T. vermutlich in der Leber erfolgt (vgl. EMBDEN, *B. Ph. P.* **2**, 591), enthält der Harn nach Eingabe vieler Substanzen sowohl der aliphatischen als der aromatischen Reihe, z. B. Chloral, Campher, Menthol, Phenol (vgl. z. B.: v. MERING, MUSCULUS, *B.* **8**, 662; JAFFÉ, *H.* **2**, 47; SCHMIEDEBERG, H. MEYER, *H.* **3**, 422; SCH., *A. Pth.* **14**, 288; *J.* **1881**, 1034; v. MER., *B.* **15**, 1019; *H.* **6**, 480; E. KÜLZ, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **28**, 506; *B.* **24** Ref., 915; THIERFELDER, v. MER., *H.* **9**, 511; TH., *H.* **10**, 163; LESNIK, NENCKI, *B.* **19**, 1535; BLUM, *H.* **16**, 514; KATSUYAMA, HATA, *B.* **31**, 2583; NEUBAUER, *A. Pth.* **46**, 133; BONANNI, *B. Ph. P.* **1**, 304; FROMM, HILDEBRANDT, *H.* **33**, 579; FR., CLEMENS, *H.* **34**, 385; HILDEBRANDT, *H.* **36**, 441, 452; SALKOWSKI, NEUBERG, *Bio. Z.* **2**, 307; MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 319; PRINGSHEIM, *Bio. Z.* **12**, 165; POHL, *A. Pth. Spl.* **1908**, 427; C. TOLLENS, *H.* **61**, 107; siehe ferner die Zusammenstellung in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon Bd. II [Berlin 1911], S. 521 ff); als Paarlinge erscheinen dann häufig Oxydations- oder Reduktionsprodukte der dargereichten Verbindungen, z. B. β.β.β-Trichlor-äthylalkohol in der nach Eingabe von Chloralhydrat auftretenden Urochloralsäure (Bd. I, S. 620) (v. MER.; R. KÜLZ, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **33**, 224), Campherol $C_{10}H_{16}O_2$ (s. bei Campher; Syst. No. 618) in Camphoglykuronsäure, die sich nach Camphereingabe bildet (SCH., H. MEY.). Aus dem Harn von Kühen, die mit Mangoblättern gefüttert wurden (vgl. GRAEBE, *A.* **254**, 268), wird das sog. „Indischgelb" abgeschieden, dessen Hauptbestandteil, die Euxanthinsäure (Syst. No. 4777a), bei der Hydrolyse in Euxanthon (Syst. No. 2535) und Glykuronsäure zerfällt (SPIEGEL, *B.* **15**, 1964). Gepaarte Glykuronsäure findet sich im Blut (P. MAYER, *H.* **32**, 529; LÉPINE, BOULUD, *C. r.* **133**, 138; **135**, 139; **136**, 1037; **138**, 610; **141**, 175, 453; **142**, 196; LETSCHE, *H.* **53**, 110). Nach VAN LEERSUM (*B. Ph. P.* **3**, 522, 574, 576) gehört gepaarte Glykuronsäure zu den normalen Bestandteilen der Ochsengalle und kommt auch im ikterischen Harn und in Gallensteinen vor; vgl. hierzu auch: P. MAYER, *C.* **1903** I, 1152; BIAL, *H.* **45**, 258;

C. **1908** I, 1076; Blumenthal, *C.* **1906** II, 620. Nach Bial (*B. Ph. P.* **2**, 528) findet sich gepaarte Glykuronsäure auch normalerweise in menschlichen Faeces; vgl. hierzu auch: Bial, Huber, *B. Ph. P.* **2**, 532; van Leer., *B. Ph. P.* **3**, 523; P. Mayer, *C.* **1903** I, 1152. — Ein Pflanzenstoff, der Glykuronsäure (neben Glycyrrhizinsäure) als Konstituenten enthält, ist das Glycyrrhizin (der Süßstoff des Süßholzes) (Syst. No. 4777a) (Tschirch, Cederberg, *Ar.* **245**, 107; Tsch., Gauchmann, *Ar.* **246**, 550)

Bildung. Durch Reduktion einer eiskalten und stets sauer gehaltenen Lösung von 20 g d-Zuckerlactonsäure in 50 g Wasser mit 250 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam (E. Fischer, Piloty, *B.* **24**, 522). Über die Bildung durch Spaltung gepaarter Glykuronsäuren vgl. oben bei Vorkommen. — *Darst.* Man erhitzt 10 Tle. Euxanthinsäure mit 100—200 Tln. Wasser im Papinschen Topf zum Kochen, verschließt den Topf, wenn die Luft ausgetrieben ist, erhitzt eine Stunde lang auf 120—125°, filtriert nach dem Erkalten Euxanthon und unveränderte Euxanthinsäure, die man noch zweimal derselben Prozedur unterwirft, ab und verdunstet das Filtrat, am besten im Vakuum, bei 40° zum dünnen Sirup; dann läßt man stehen, filtriert nach einiger Zeit das auskrystallisierte Lacton der Glykuronsäure (Glykuron, Syst. No. 2568) ab und kocht das mit Wasser verdünnte Filtrat 10 Minuten lang am Kühler, wodurch weitere Mengen Glykuronsäure in Lacton übergehen, das beim Konzentrieren der Flüssigkeit auskrystallisiert; aus dem Lacton stellt man das Bariumsalz der Glykuronsäure und aus diesem durch Schwefelsäure die freie Säure her (Thierfelder, *H.* **11**, 391; **13**, 275 Anm.). Nach Lefèvre, B. Tollens (*B.* **40**, 4514; vgl.: Mann, B. Tollens, *A.* **290**, 155; Neuberg, *B.* **33**, 3317) hydrolysiert man die Euxanthinsäure am besten durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen mit 1%iger Schwefelsäure im Autoklaven auf 135°.

Sirup. Leicht löslich in Alkohol (Schmiedeberg, H. Meyer, *H.* **3**, 438). Wird durch basisches Bleiacetat sowie durch Barytwasser aus der wäßr. Lösung gefällt (Schm., H. Mey.; Th., *H.* **11**, 394; vgl. auch Salkowski, Neuberg, *H.* **36**, 264). — Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in das krystallisierte Lacton (Glykuron $C_6H_8O_6$, Syst. No. 2568) über (Spiegel, *B.* **15**, 1966; Thierfelder, *H.* **11**, 393; vgl. Schm., H. Mey.). Reduziert Kupfersalze (Sch., H. Mey.; Sp.) und Wismutsalze in alkalischen Lösungen beim Erwärmen, scheidet aus ammoniakalischen Silberlösungen Silber ab und entfärbt beim Erhitzen alkalische Indigolösung (Th., *H.* **11**, 399). Glykuronsäurelacton zeigt gegenüber Fehlingscher Lösung die gleiche Reduktionskraft wie die äquimolekulare Menge d-Glykose (Th., *H.* **11**, 400). Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure oder Salpetersäure Ameisensäure und Kohlensäure (Sch., H. Mey.). Mit Bromwasser entsteht d-Zuckersäure (Th., *B.* **19**, 3148; *H.* **11**, 401). Bei der Reduktion durch Natriumamalgam erhält man d-Gulonsäure (Th., *H.* **15**, 71; E. Fischer, Piloty, *B.* **24**, 521). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung in Furfurol, Kohlendioxyd und Wasser (Günther, B. Tollens, *B.* **23**, 1752; Gü., de Chalmot, B. To., *B.* **25**, 2569; Mann, B. To., *A.* **290**, 157; Lefèvre, B. To., *B.* **40**, 4513; *C.* **1908** I, 118). Durch längeres Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure und etwas Brenzcatechin bezw. Protocatechusäure (Th., *H.* **13**, 280). Längeres Stehen mit Calciumhydroxyd in wäßr. Lösung führt zur Bildung von Saccharonsäure und l-Glycerinsäure (Neuberg, Neimann, *H.* **44**, 103). Durch Addition von Cyankalium und nachfolgende Verseifung erhält man d-Glyko-α-pentaoxypimelinsäure (S. 589) (Neu., Nei., *H.* **44**, 106). Bei der Behandlung von Glykuronsäurelacton mit Acetylbromid entsteht Acetobromglykuronsäurelacton

$$\overset{\lceil\quad\quad O \quad\quad\rceil}{BrCH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO$$
(O-Brücken: BrCH—O—CH; CH—O—CO) (Syst. No. 2823) (Neu., Nei., *H.* **44**, 117). Die Einw. von Harnstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure führt zu der Verbindung $H_2N\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2H$ (S. 887) (Neu., Nei., *H.* **44**, 107). Beim Kochen von glykuronsaurem Kalium mit alkoholischem Anilin entsteht Glykuronsäure-anil (Syst. No. 1659) (Th., *H.* **13**, 276). Zur Einw. von Phenylhydrazin vgl.: Th. *H.* **11**, 395; P. M., *H.* **29**, 59; Neu., Nei., *H.* **44**, 102, 111. Glykuronsäure liefert bei der Fäulnis unter Kohlendioxyd-Abspaltung l-Xylose (Salkowski, Neuberg, *H.* **36**, 261); bei monatelanger Einw. von Fäulnisbakterien beobachtete Thierfelder (*H.* **13**, 281) völligen Zerfall in CO_2, CH_4 und Wasserstoff. Zur Frage der Vergärbarkeit von Glykuronsäure durch Hefe vgl.: Jaffé, *H.* **2**, 59; Hildebrandt, *B. Ph. P.* **7**, 442; Hoppe-Seyler, Thierfelder, Handb. d. Physiol.- und Pathol.-Chemischen Analyse, 8. Aufl. [Berlin 1909], S. 132. — Verhalten von Glykuronsäure im Organismus: P. Mayer, *C.* **1903** I, 474.

Glykuronsäure liefert beim Erwärmen mit Naphthoresorcin und Salzsäure einen Niederschlag, dessen Lösung in Alkohol blau gefärbt ist und eine Bande auf der D-Linie zeigt (B. Tollens, Rorive, *B.* **41**, 1786; *C.* **1908** II, 447). Zur Prüfung auf Glykuronsäure kocht man die zu untersuchende Substanz mit Naphthoresorcin und Salzsäure und schüttelt, ohne den entstandenen Niederschlag abzufiltrieren, mit Äther; bei Gegenwart von Glykuronsäure färbt sich der Äther blau bis rotviolett und zeigt ein bei der D-Linie liegendes dunkles Spek-

tralband; die Reaktion wird empfohlen zum Nachweis von Glykuronsäure neben Pentosen, besonders auch im Harn (B. TOLLENS, *B.* **41**, 1788; *C.* **1908 II**, 448; C. TOLLENS, *H.* **56**, 115; *C.* **1909 I**, 1358; vgl. indessen MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 148). Über Farbenreaktionen der Glykuronsäure vgl. auch: WHEELER, B. TOLLENS, *A.* **254**, 333 Anm; LEFÈVRE, B. TOLLENS, *B.* **40**, 4520; *C.* **1908 I**, 119. Zum Nachweis von Glykuronsäure eignet sich ihre beim Erwärmen mit einer Lösung von salzsaurem p-Brom-phenylhydrazin und Natriumacetat sich ausscheidende p-Brom-phenylhydrazin-Verbindung (Syst. No. 2068), die hellgelbe, in Wasser wenig lösliche Nadeln bildet, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 60%igem Alkohol bei 236° schmilzt und, in Pyridin + Alkohol gelöst, (schon im rohen Zustande) eine außergewöhnlich hohe Linksdrehung ($[\alpha]_D^{20}$: —369°; 0,2 g Substanz gelöst in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol) zeigt (NEUBERG, *B.* **32**, 2395, 3386, 3388; vgl. P. MAYER, NEUBERG, *H.* **29**, 260, 264). Nachweis gepaarter Glykuronsäuren im Harn durch Spaltung derselben mit heißen verdünnten Säuren und Ausfällung der p-Brom-phenylhydrazin-Verbindung der Glykuronsäure: P. MAY., NEU. Auf die Gegenwart gepaarter Glykuronsäure im Harn deutet Linksdrehung desselben, welche nach Erhitzen mit Säuren abnimmt und schließlich in Rechtsdrehung übergeht (P. MAYER, *C.* **1899 II**, 450; vgl. P. MAY., NEU.). — Von den Zuckerarten läßt sich Glykuronsäure durch Überführung in das leicht krystallisierende Cinchoninsalz (Syst. No. 3513), ihr Lacton Glykuron durch Verwandlung in das schwer lösliche Glykuron-thiosemicarbazon (Syst. No. 2568) trennen (NEUBERG, *B.* **33**, 3322). — Zur Bestimmung von Glykuronsäure (frei bezw. in Form ihres Lactons, sowie in gepaarten Glykuronsäuren) dient die bei der Destillation mit Salzsäure (D: 1,06) erfolgende Bildung von Furfurol und 1 Mol.-Gew. Kohlendioxyd (vgl.: MANN, B. TOLLENS, *A.* **290**, 157; B. To., *H.* **44**, 388; NEUBERG, *H.* **45**, 183). Man bringt entweder das gebildete Furfurol zur Wägung, und zwar am besten in Form von „Furfurol-Phloroglucid" [auf 1 Tl. Glykuronsäurelacton erhält man fast genau $^1/_3$ seines Gewichtes an „Furfurol-Phloroglucid"]; oder man ermittelt die Menge des sich (quantitativ) entwickelnden Kohlendioxyds [auf 1 Tl. Glykuronsäurelacton entsteht $^1/_4$ seines Gewichtes CO_2] durch Absorption im Kaliapparat; durch Kombination der beiden Methoden gelingt es auch, Glykuronsäure und Pentosen nebeneinander zu bestimmen (LEFÈVRE, B. TOLLENS, *B.* **40**, 4515, 4517, 4519; *C.* **1908 I**, 118). Bestimmung der Glykuronsäure als „Furfurol-Phloroglucid" im Harn: C. TOLLENS, *H.* **61**, 95. Liegt mit Phenol gepaarte Glykuronsäure vor, so kann man sie nach NEUBERG, NEIMANN (*H.* **44**, 127; vgl.: B. TOLLENS, *H.* **44**, 389; NEU., *H.* **45**, 184) dadurch bestimmen, daß man die gepaarte Glykuronsäure durch Erhitzen mit 1—3%iger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in Anwesenheit von Brom spaltet, welches die freiwerdende Glykuronsäure in d-Zuckersäure überführt; diese verwandelt man über ihr basisches Bariumsalz in das Silbersalz, das gewogen wird. Colorimetrische Bestimmung der Glykuronsäure im Harn mittels der Naphthoresorcin-Reaktion: C. TOLLENS, *H.* **61**, 109.

Natriumsalz. Nädelchen (THIERFELDER, *H.* **11**, 394). — $KC_6H_9O_7$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: + 21,25° (c = 3,85), + 21,82° (c = 1,925) (TH., *H.* **11**, 394, 399). — $Ba(C_6H_9O_7)_2$ (bei 100°). *B.* Man fällt mit Barytwasser aus konz. wäßr. Lösungen von Glykuronsäure ihr basisches Bariumsalz, bringt es durch Einw. von Kohlensäure in Lösung, neutralisiert die Lösung mit Schwefelsäure, engt das Filtrat vom Bariumsulfat im Vakuum ein und fällt mit Alkohol (SCHMIEDEBERG, H. MEYER, *H.* **3**, 442; vgl. TH., *H.* **11**, 394). Amorph.

Glykuronsäurelacton, Glykuron $C_6H_8O_6$ = OHC·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CO s. Syst. No. 2568.
(Lactonbrücke O zwischen CH und CO)

„Trimethylcarbinol-glykuronsäure" $C_{10}H_{18}O_7$. *B.* Tritt im Harn von Kaninchen auf nach dem Genusse von Trimethylcarbinol (THIERFELDER, v. MERING, *H.* **9**, 512, 514). — Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Trimethylcarbinol und Glykuronsäure. — $KC_{10}H_{17}O_7$ (bei 105°). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem absolutem Alkohol, leicht in Wasser. Linksdrehend.

„Dimethyläthylcarbinol-glykuronsäure" $C_{11}H_{20}O_7$. *B.* Tritt im Harn von Kaninchen auf nach dem Genusse von Dimethyläthylcarbinol (THIERFELDER, v. MERING, *H.* **9**, 512, 514). — Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dimethyläthylcarbinol und Glykuronsäure gespalten. — $KC_{11}H_{19}O_7$ (bei 105°). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem absolutem Alkohol, leicht in Wasser. Linksdrehend.

Urochloralsäure $C_8H_{11}O_7Cl_3$ s. bei Chloralhydrat, Bd. I, S. 620.

Urobutyrchloralsäure $C_{10}H_{15}O_7Cl_3$ s. bei Butyrchloralhydrat, Bd. I, S. 664.

Auch andere durch Verfütterung gewonnene gepaarte Glykuronsäuren s. bei der verfütterten Substanz, z. B. Camphoglykuronsäure bei Campher (Syst. No. 618).

Natürlich vorkommende gepaarte Glykuronsäuren, wie Euxanthinsäure, s. Syst. No. 4777a.

Harnstoffderivat der Glykuronsäure, Glykuronsäure-carbaminylimid $C_7H_{12}O_7N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykuronsäure und Harnstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure bei 40° (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **44**, 107). — Im freien Zustande nur in wäßr. Lösung bekannt, die linksdrehend ist. — Zerfällt beim Konzentrieren der Lösung in Harnstoff und Glykuronsäure. Das Bariumsalz reduziert FEHLINGsche Lösung erst nach mehrminutigem Kochen. — $Ba(C_7H_{11}O_7N_2)_2$. Weißer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$ in Wasser: −15,83° (c = 8,84).

b) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_7$.

2-Methylsäure-3-äthylon-pentanol-(3)-on-(4)-säure-(1) $C_8H_{10}O_7$ = $(CH_3\cdot CO)_2C(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_7$ = $(CH_3\cdot CO)_2C(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Triketopentan und Malonsäurediäthylester bei Gegenwart von Piperidin in der Kälte (SACHS, WOLFF, *B.* **36**, 3228). — Rechteckige Blättchen. F: 53°. Sehr leicht löslich in Aceton, Äther und Chloroform, weniger in Wasser.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_7H_6O_7$.

1. *Heptenoldiondisäure, Mono-enol-Form der Acetondioxalsäure* $C_7H_6O_7$ = $HO_2C\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_7$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. bei Acetondioxalsäurediäthylester, S. 860.

2. *Heptadiendiolondisäure, Di-enol-Form der Acetondioxalsäure* $C_7H_6O_7$ = $HO_2C\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_7$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ siehe bei Acetondioxalsäurediäthylester, S. 860.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_8$.

Heptanpentolalsäure, α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-ζ-oxo-hexan-α-carbonsäure $C_7H_{12}O_8$ = $OHC\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$.

Lacton dieser Säure, $C_7H_{10}O_7$, s. Syst. No. 2569.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_8$.

1. *Hexandiol-(3.4)-dion-(2.5)-disäure, β.γ-Dioxy-α.δ-dioxo-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Dioxy-α.α'-dioxo-adipinsäure* $C_6H_6O_8$ = $HO_2C\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. *Hexanhexol-(2.2.3.4.5.5)-disäure, α.α.β.γ.δ.δ-Hexaoxy-butan-α.δ-dicarbonsäure, α.α.β α'.α'.β'-Hexaoxy-adipinsäure, Dioxyschleimsäure* $C_6H_{10}O_{10}$ = $HO_2C\cdot C(OH)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt 1,5—2 Mol.-Gew. H_2O_2 zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Schleimsäure, in der man 0,05—0,1 g Ferrum reductum für je 10 g Säure aufgelöst hat (FERRABOSCHI, *Soc.* **95**, 1248, 1251). — Bildet Krystalle der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_{10}$. F: 205—207° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer löslich in Äther. — Sehr unbeständig. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Kälte.

2. ***Hexandiol-(2.5)-dion-(3.4)-disäure, α.δ-Dioxy-β.γ-dioxo-butan-α.δ-dicarbonsäure, α.α'-Dioxy-β.β'-dioxo-adipinsäure*** $C_6H_6O_8$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

„Phosphodichlormuconsäure" $C_6H_{10}O_{12}Cl_2P_2$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CCl(PO_3H_2) \cdot CCl(PO_3H_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (?) s. bei Schleimsäure, S. 584.

2. 2-Methyl-2.4-dimethylsäure-hexanol-(3)-on-(5)-säure-(1) $C_9H_{12}O_8$ = $(HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$.

Verbindung $C_{11}H_{16}O_5N_2$ = $(H_2N \cdot CO)(NC)C(CH_3) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ oder wahrscheinlicher $\begin{matrix}(NC)(CH_3)C \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2H) \\ OC \text{———} NH \text{———} C(OH)(CH_3)\end{matrix}$ ist nach der zweiten Formel, Syst. No. 3374, eingeordnet.

c) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_8$.

3-Äthylon-4-methylsäure-heptanol-(4)-dion-(2.6)-säure-(1) $C_{10}H_{12}O_8$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Monoäthylester $C_{12}H_{16}O_8$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, *B.* **22**, 3271, 3272. — *B.* Durch Zersetzung der Natriumverbindung des Acetonoxalesters $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 747) (CL., STYLOS, *B.* **20**, 2190), z. B. indem man sie 2 Stunden mit Eisessig schüttelt und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1896). — Krystalle. F: 90—91° (CL., ST.). Schwer löslich in kaltem Wasser (CL., ST.; CL.). — Einbasische Säure (CL.) Die farblosen Lösungen der neutralen Salze der Alkalien und des Baryts werden durch überschüssiges Alkali intensiv gelb gefärbt (CL.). — Durch Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser entstehen 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1072), Oxalsäure und Alkohol (CL.; M., P.).

Register für den dritten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

Acet- s. auch Aceto-, Acetyl- und Äthylon-.
Acetaconitsäure 860.
Acetaldehyd-cyanhydrin 284.
— guanylhydrazon 118.
— semicarbazon 101.
— thiosemicarbazon 195.
Acetalyl-essigsäure 667.
— essigsäureäthylester 668.
— malonsäure 799.
— malonsäurediäthylester 799.
Acetamid-semitartrat 507.
— tartrat 506.
Acetamino-methylcarbonimid 36.
— methylenacetessigsäureäthylester 750.
— methylisocyanat 36.
Acetatodimercuriaceton 622.
Acet-bernsteinsäureester 801.
— essigester 632.
Acetessigester-isonitrosoacetessigesterazin 746.
— oximinoacetessigesterazin 746.
— sulfid 870.
Acetessigkohlensäure-diäthylester 374.
— dimethylester 373.
Acetessigsäure 630.
Acetessigsäureäthylester 632.
Acetessigsäureäthylester-cyanacetylhydrazon 658.
— cyanhydrin 444.
— diäthylmercaptol 666.
— diisoamylmercaptol 667.
— formylhydrazon 657.
— glykoloylhydrazon 658.
— oxim 657.
— palmitoylhydrazon 657.
— semicarbazon 658.
— semioxamazon 657.
— thiosemicarbazon 658.
Acetessigsäure-amid 659.
— isoamylester 659.
— isobutylester 659.
Acetessigsäure-isopropylester 659.
— methylester 632.
— nitril 659.
Acet-hydroxamsäurecarbonsäureäthylester 94.
— iminomethylacetessigsäureäthylester 750.
Aceto- s. auch Acet-, Acetyl- und Äthylon-.
Acetoin-acetatsemicarbazon 114.
— semicarbazon 114.
Acetolsemicarbazon 113.
Aceton-aminobiuret 102.
— aminodicyandiamidin 102.
— carbonsäure 630.
— cyanhydrin 316.
— dibrenztraubensäure 830.
— dicarbonsäure 789, 795.
Acetondicarbonsäureäthylesterimino-äthyläther 793.
— methyläther 793.
Acetondicarbonsäurediäthylester 791; s. auch Acetylmalonsäurediäthylester.
— esterimid 793.
— estersemicarbazon 793.
— mercaptol 794.
Acetondicarbonsäure-diisobutylester 793.
— dimethylester 790; s. a. Acetylmalonsäuredimethylester.
— methylesteriminomethyläther 793.
Aceton-diessigsäure 804; s. auch Acetylpropandicarbonsäure.
— dioxalsäure 859.
— dipropionsäure 816, 817.
Acetondipropionsäure-dimethylester 816.
— semicarbazon 816.
Aceton-oxalester 747.
— oxalesterdiäthylacetal 748.
— oxalsäure 747.
— oxyisobuttersäure 314.
Aceton-säure 313.
— semicarbazon 101.
— thiosemicarbazon 195.
— tricarbonsäure 851.
Acetonyl-acetessigsäureäthylester 754.
— acetonbisguanylhydrazon 119.
— acetonbissemicarbazon 112.
— äpfelsäure 883.
— bernsteinsäure 808.
— carboxybernsteinsäure 856.
— cyanessigsäureäthylester 801.
— cyanessigsäuremethylester 801.
— glyoxylsäure 747.
— lävulinsäure 755.
— malonsäure 801.
— malonsäureäthylesternitril 801.
— malonsäuremethylesternitril 801.
— rhodanid 179.
— tricarballylsäure 857.
Acetopropiodinitril 681.
Acetoximino-acetessigsäureäthylester 745.
— bernsteinsäureäthylesternitril 786.
— cyanpropionsäureäthylester 786.
— propionsäure 615.
— propionsäurecarboxymethylester 620.
— propionsäuremethylester 616.
Acetoxy-acetamid 241.
— acetonitril 243.
— acetonsemicarbazon 113.
Acetoxyacetyl-buttersäureäthylester 874.
— buttersäuremethylester 874.
— chlorid 240.
— crotonsäureäthylester 881.
Acetoxyacrylsäureäthyl-ester 370.
— esterdibromid 628.

Acetoxyäthylacetondicarbonsäure-diäthylester 883.
— dimethylester 883.
Acetoxy-äthylmalonsäurediäthylester 447.
— behensäure 368.
— bernsteinsäure 429.
Acetoxybernsteinsäurediäthylester 431.
— butylester 434.
— isobutylester 434.
— methylester 430.
— propylester 433.
Acetoxy-buttersäureäthylester 304, 309.
— buttersäurenitril 305, 309, 312.
— butyronitril 305, 309, 312.
— caprinsäure 356.
— caprylsäurenitril 349.
— crotonsäureäthylester 373.
— crotonsäuremethylester 372.
— cyancrotonsäureäthylester 471.
Acetoxydiäthyl-acetessigsäureäthylester 875.
— essigsäurenitril 340.
— glutarsäure 464.
Acetoxydimethyl-acetessigsäuremethylester 874.
— bernsteinsäurediäthylester 452.
— buttersäure 340.
— buttersäureäthylester 340.
— buttersäurenitril 341.
— valeriansäureäthylester 346.
Acetoxy-essigsäure 233.
— essigsäureäthylester 237.
— fumarsäurediäthylester 469.
— glutarsäurediäthylester 443.
— isobernsteinsäuredinitril 441.
— isobuttersäure 320.
— isobuttersäureäthylester 320.
— isobuttersäurechlorid 320.
— isobuttersäurenitril 317.
— isobutylessigsäurenitril 336.
— isovaleriansäurenitril 328, 329.
— laurinsäure 360.
— laurinsäureäthylester 360.
— malonsäurediäthylester 416.
— methylacrylsäureäthylester 377.
Acetoxymethylbutter-säure 325.
— säureäthylester 325.
— säurechlorid 325.
Acetoxymethylbuttersäurenitril 324.
Acetoxy-önanthsäure 342.
— oxodecancarbonsäure 875.
— oxostearinsäure 876.
— palmitinsäure 362.
— pelargonsäure 354.
— pivalinsäure 331.
Acetoxypivalinsäure-äthylester 331.
— chlorid 332.
— methylester 331.
— nitril 332.
Acetoxypropion-aldehydsemicarbazon 113.
— säure 279.
Acetoxypropionsäure-acetylamid 284.
— äthylester 265, 281.
— chlorid 283.
— isobutylester 265.
— nitril 285, 298.
Acetoxy-tetramethylglutarsäure 464.
— tricarballylsäure 566.
Acetoxytrimethylbuttersäureäthylester 348.
— nitril 348.
Acetoxy-trimethylvaleriansäurenitril 353.
— valeriansäurenitril 321.
— vinylessigsäurenitril 371.
Acetyl- s. auch Acet-, Aceto- und Äthylon-.
Acetylacetessig-säure 750.
— säureäthylester 373.
— säuremethylester 372.
Acetyl-acetonbisguanylhydrazon 119.
— aconitsäure 860.
— acrylsäure 731.
— acrylsäureäthylester 731, 734.
— adipinsäure 813.
— adipinsäurediäthylester 813.
— äpfelsäure 429.
Acetyläpfelsäure-diäthylester 431.
— dibutylester 434.
— diisobutylester 434.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Acetyl-allendicarbonsäurediäthylester 829.
— allophansäureäthylester 72.
— allophansäureamid 72.
— aminocrotonsäureäthylester 656.
— aminoguanidin 120.
— bernsteinsäure 801.
— bernsteinsäurediäthylesterimid 802.
— biuret 72.
Acetylbrenztraubensäure 747.
Acetylbrenztraubensäureäthylester 747.
— äthylesterdiäthylacetal 748.
— methylester 747.
Acetylbutan-dicarbonsäure 813.
— tetracarbonsäure 863.
— tricarbonsäure 857.
Acetylbutter-säure 685, 691.
— säureäthylester 686, 691.
— säureamid 686; s. auch Äthylacetessigsäureamid.
— säuresemicarbazon 685, 691.
Acetylbutyryl-essigsäure 756.
— propionsäuremethylester 759.
Acetyl-caprinsäureäthylester 723.
— capronsäure 705, 706.
— capronylessigsäure 759.
Acetylcarbäthoxy-harnstoff 72.
— methylrhodanid 870.
Acetylcarbamidsäure-äthylester 26.
— methylester 21.
Acetyl-carbonimid 36.
— carboxyadipinsäuretriäthylester 857.
— carboxyglutarsäuretriäthylester 856.
— carboxypimelinsäuretriäthylester 858.
— cerebronsäure 369.
— chloralurethan 25.
— citronensäure 566.
Acetylcitronensäure-dimethylester 567.
— dimethylesteramid 569.
— dimethylesterchlorid 569.
— methylester 567.
— triäthylester 568.
— trimethylester 567.
— tripropylester 568.
Acetyl-crotonsäure 736.
— cyanaceton 753.
— cyanamid 80.
Acetylcyanbernsteinsäurediäthylester 855.
— dimethylester 855.
— methyläthylester 855.
Acetyl-cyanglutarsäureäthylesteramid 856.
— cyanid 620; dimolekulares 441.
— desoxalsäuretriäthylester 587.
— dicarboxyadipinsäure 863.
— dicyandiamidin 94.
— dipropionitril 688.
Acetyldithiocarbamidsäureäthylester 218.

Acetyldithiocarbamidsäure-butylester 218.
— cetylester 219.
— isoamylester 219.
— methylester 217.
— propylester 218.
Acetylessigsäure 630.
Acetylglutar-amidsäure 809.
säure 808.
Acetylglutarsäure-amid 809.
anhydrid 809.
diäthylester 809.
diimid 810.
dimethylester 809.
imid 809.
methylester 809.
Acetylglykolsäure 233.
Acetylglykolsäure-äthylester 237.
amid 241.
— chlorid 240.
— nitril 243.
Acetyl-guanidin 88.
— guanylharnstoff 94.
harnstoff 61.
heptadecancarbonsäure 725.
heptancarbonsäure 721.
hexandicarbonsäure 820.
hydracrylsäurenitril 298.
iminobuttersäureäthylester 656.
Acetyliso-buttersäure 689, 695.
butyrylessigsäure 757.
capronylessigsäureäthylester 760.
cyanat 36.
cyansäure 36.
— nitrosoacetessigsäureäthylester 745.
thiocyanat 173.
thioharnstoff 194.
— valeriansäure 700, 702.
— valeriansäureäthylester 700.
— valerylessigsäure 759.
Acetyljalapinolsäureäthylester 363.
Acetylmalonsäure-äthylesteramid 796.
— äthylesternitril 796.
— äthylesteroxim 796.
— diäthylester 796.
— dimethylester 795.
— isoamylesternitril 798.
— isobutylesternitril 798.
— methylesternitril 796.
— propylesternitril 798.
Acetyl-mercaptoacetessigsäureäthylester 871.
— methoxyformamidin 74.
— methylnitrolsäure 621.
milchsäure 279.
Acetylmilchsäure-acetamid 284.
— äthylester 281.
— chlorid 283.
— imidchlorid 284.
— nitril 285.
Acetyl-önanthsäure 713.
— oxalessigsäure 836.
— oxalursäure 66.
Acetyloximino-äthenylacetylamidoxim 606.
äthenylamidoxim 606.
— essigsäurenitril 605.
— malonsäurediamid 774.
— valeriansäure 675.
Acetyloxybuttersäure-butylester 302.
— heptylester 302.
isobutylester 302.
— octylester 302.
Acetyl-pelargonsäureäthylester 722.
— pentadecancarbonsäure 725.
— pentandicarbonsäure 816.
— pentantricarbonsäure 858.
— pimelinsäure 816.
— pimelinsäurediäthylester 816.
— propandicarbonsäure 808.
— propantricarbonsäure 857.
— propionitril 680.
— propionsäure 671, 678.
— propionsäureamid 680.
Acetylpropionyl-bissemicarbazon 111.
— buttersäure 758.
— essigsäureäthylester 754.
Acetyl-schleimsäure 584.
— semicarbazid 115.
— tartronsäurediäthylester 416.
— thioallophansäureisoamylester 140.
Acetylthiocarbamidsäureäthylester 138.
— methylester 137.
Acetylthio-carbaminylthioglykolsäureäthylester 257.
— carbimid 173.
— harnstoff 191.
— semicarbazid 196.
Acetyl-traubensäurediäthylester 527.
— tricarballylsäure 856, 857.
Acetyltrichlormilch-säure 287.
— säureamid 288.
— säurenitril 288.
Acetyl-urethan 26.
— urethylan 21.
Acetylvalerian-säure 698, 700.
— säureäthylester 698, 700.
Acetylweinsäure-diäthylester 514; s. auch Acetyltraubensäurediäthylester.
— diisobutylester 518.
Acidum citricum 556.
— malicum 419.
— mucicum 581.
— racemicum 520.
— tartaricum 481.
Acroleincarbonsäure 727.
Adipindialdehydbissemicarbazon 112.
Adipinyldimalonsäuretetraäthylester 867.
Adipo-malsäure 448.
— weinsäure 534.
Äpfelsäure 417, 419, 435, 440.
Äthanal-amid 603.
— säure 594.
Äthanamidoxim 604.
Äthanol-amid 240.
— nitril 242.
— säure 228.
Äthanoxim-amidoxim 606.
— säure 599.
Äthanoyl- s. Acet-, Aceto-. Acetyl- und Äthylon-.
Äthanthiol-amid 257.
— säure 244.
Ätherester (Definition) 2.
Äthersäure (Definition) 2.
Äthoxalyl-bernsteinsäuredinitril 853.
— carbäthoxycarbamidsäureäthylester 28.
— carbäthoxyurethan 28.
carbamidsäureäthylester 26.
Äthoxalylcyanessigsäureäthylester 850.
— isobutylester 851.
— methylester 850.
— propylester 850.
Äthoxalyl-glutarsäuredinitril 854.
— iminobutyronitril 661.
— oxydiäthylessigsäureäthylester 339.
oxyisobuttersäureäthylester 315.
— urethan 26.
Äthoxy-acetaldehydsemicarbazon 112.
— acetamid 241.
— acetessigsäureäthylester 872.
— acetonitril 242.
— acetonsemicarbazon 113.
Äthoxyacetyl-acrylsäureäthylester 877.
— chlorid 240.
Äthoxyacryl-säure 369, 370.
— säureäthylester 370.
Äthoxyäthylacetessigsäureäthylester 873.

Äthoxyäthyl-bernsteinsäure 451.
bernsteinsäurediäthylester 451.
crotonsäuremethylester 380.
Äthoxyamylacryl-säure 382.
- säureäthylester 382.
— säurenitril 382.
Äthoxy-arachinsäure 367.
arachinsäureäthylester 368.
behensäure 368.
- bernsteinsäure 417, 428, 437.
Äthoxybernsteinsäure-diäthylester 418, 431, 437.
- dibutylester 434.
dimethylester 418, 429.
— dipropylester 418, 433.
Äthoxybuttersäure 303, 308, 311.
Äthoxybuttersäure-äthylester 304, 309.
amid 305, 309.
- methylester 304.
— nitril 309, 312.
Äthoxy-butyramid 305, 309.
— butyronitril 309, 312.
— carboxybernsteinsäure 555.
- chloracetylchlorid 603.
- citraconsäure 470.
citraconsäurediäthylester 471.
- crotonsäure 371, 376.
Äthoxycrotonsäure-äthylester 373, 376.
isobutylester 375.
methylester 372.
nitril 376.
- propylester 374.
Äthoxy-cyancrotonsäureäthylester 471.
- cyanpropylendicarbonsäurediäthylester 572.
- diisopropylessigsäureäthylester 354.
— essigsäure 233.
Äthoxyessigsäure-äthylester 236.
anhydrid 240.
isoamylester 239.
-- isobutylester 239.
- methylester 236.
— propylester 239.
Äthoxy-formamidin 74.
fumarsäure 468.
fumarsäurediäthylester 468.
— glutaconsäurediäthylester 470.
- hexylacrylsäurenitril 384.
-- isobernsteinsäure 440, 441.
— isobernsteinsäurediäthylester 440.
Äthoxy-isobuttersäure 314.
— isobuttersäureäthylester 315.
— isopropylacetessigsäureäthylester 875.
— isovaleriansäure 329.
— korksäure 459.
— maleinsäure 468.
— malonsäure 416.
— malonsäurediäthylester 416.
Äthoxymethyl-acetessigsäureäthylester 873.
— acrylsäure 377.
— acrylsäureäthylester 377.
— äthoxyacetylharnstoff 241.
— capronsäure 345.
— capronsäureäthylester 345.
— crotonsäure 378.
— crotonsäuremethylester 378.
Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester 878.
— acetessigsäuremethylester 878.
— brenzweinsäure 472.
Äthoxymethylencyanessigsäure-äthylester 470.
— amylester 470.
— methylester 470.
— propylester 470.
Äthoxymethylen-malonsäurediäthylester 469.
— propionsäure 377.
Äthoxymethyl-isoamylketonsemicarbazon 114.
- isobutylketonsemicarbazon 114.
— isopropylcapronsäureäthylester 358.
— malonsäure 441; s. auch Äthoxyisobernsteinsäure.
— senföl 173.
— thiocarbimid 173.
— thioharnstoff 190.
Äthoxy-oxalessigsäurediäthylester 882.
— oxoäthancarbonsäureäthylester 869.
— oxobernsteinsäurediäthylester 882.
— oxobutansemicarbazon 113.
— oxopentansemicarbazon 114.
— pivalinsäure 331.
— pivalinsäureäthylester 331,
— propionsäure 264, 267, 278, 297.
Äthoxypropionsäure-äthylester 265, 280, 298.
— amid 284.
— methylester 264.
— nitril 285, 298.
Äthoxy-propylendicarbonsäure 470.
— propylendicarbonsäurediäthylester 470, 471.
— propylmalonsäurediäthylester 450.
- tartronsäuredimethylester 769.
— thioessigsäureamid 260.
— urethan 95.
- valeriansäure 324.
Äthylacetessig-ester 691.
— esterdiäthylmercaptol 694.
Äthylacetessigsäure-äthylester 373, 691.
— äthylesteroxim 693.
— amid 693.
— isoamylester 693.
— isobutylester 693.
— methylester 691.
— nitril 693.
Äthylacetondicarbonsäure 808.
Äthylacetyl-bernsteinsäure 815.
-- buttersäure 706.
— caprylsäure 723.
— cyanbuttersäureäthylester 818.
— cyanessigsäureäthylester 812.
- cyanglutarsäureäthylesteramid 858.
- glutarsäureäthylesternitril 818.
-- glutarsäurediäthylester 817.
— hydracrylsäureäthylester 327.
— isopropenylcarbonat 8.
— malonsäure 812.
— propionsäure 701, 703.
— tricarballylsäure 858.
Äthyl-acroleinsemicarbazon 107.
— äpfelsäure 450, 451.
— ätheräpfelsäure 417, 428, 437.
Äthylätheräpfelsäure-diäthylester 418, 431, 437.
— dibutylester 434.
— dimethylester 418, 429.
— dipropylester 418, 433.
Äthyläther-citronensäuretriäthylester 568.
- glykolsäure 233.
Äthylätherglykolsäure-äthylester 236.
— amid 241.
— anhydrid 240.
— chlorid 240.
-- isoamylester 239.
— isobutylester 239.
— methylester 236.
— nitril 242.
propylester 239.

Äthylätherhydracryl-säure 297.
— säureäthylester 298.
— säurenitril 298.
Äthyläther-lactylmilchsäureäthylester 282.
— milchsäure 264, 267, 278.
Äthyläthermilchsäure-äthylester 280.
— amid 284.
— nitril 285.
Äthyläther-nitroessigsäureamid 605.
— tartronsäure 416.
— tartronsäurediäthylester 416.
— trichlormilchsäureäthylester 288.
Äthyläthyl-acrylylhydracrylsäureäthylester 327.
— hydracrylylhydracrylsäureäthylester 327.
— isobutylcarbincarbonat 7.
— isopropylcarbincarbonat 7.
— propylcarbincarbonat 7.
Äthylallyl-acetylbernsteinsäurediäthylester 829.
— ketonsemicarbazon 107.
Äthyl-amylketonsemicarbazon 105.
— bromäthylketonsemicarbazon 103.
— butylcarbonat 6.
— butylketonsemicarbazon 105.
— carbäthoxymethylsulfon 256.
— carbonat 4.
— carboxymethylsulfon 248.
— chloräthylketonsemicarbazon 103.
— cyanacetondicarbonsäurediäthylester 572.
— cyanäthylketon 687.
— diacetylessigsäureäthylester 758.
— diacetylpropionsäureäthylester 759.
— diäthylcarbincarbonat 7.
— dicarbäthoxyisoharnstoff 74.
Äthyldimethylsäure-heptandion 847.
— heptandiondisäure 867.
— heptanon 821.
— hexanon 820.
— hexanonsäure 858.
Äthyl-dinitroäthylketonsemicarbazon 103.
— dioxysulfocarbonat 214.
— dipropylcarbincarbonat 7.
Äthylen-bisacetessigsäure 845.
— bisdithiocarbamat 219.
— bisglykolsäure 233.
— bisoxyessigsäure 233.
Äthylen-bisselenocyanat 227.
— bisthiokohlensäureäthylester 133.
— chlororhodanid 176.
— cyanhydrin 298.
— cyaniddioxalsäureäthylester 865.
— cyaniddioxalsäuremethylester 865.
— cyanidoxalester 853.
— diisothioharnstoff 194.
— dikohlensäure 8.
— dikohlensäurediäthylester 8.
— dimercaptancarboxymethylläthervinyläther 249.
— dimercaptanvinyläthercarboxymethyläther 249.
— dirhodanid 178.
— glykolbisäthylxanthogenat 213.
— milchsäure 295.
— rhodanid 178.
Äthyl-glaukophansäure 879.
— glycerinsäure 401.
— heptandiondisäure 844.
— heptandioximdisäure 844.
— heptanonsäure 713.
— hexanolsäure 351.
— hexanonsäure 706.
— hexenon, Semicarbazon des 108.
— hexylacetaldehydsemicarbazon 106.
Äthylhydracryl-säure 326.
— säureäthylester 327.
Äthyliden-acetessigsäure 736.
— acetylbernsteinsäure 828.
— bisacetessigester 846.
— bisacetessigsäurediäthylester 846.
— bisacetondicarbonsäuretetraäthylester 868.
— biscarbamidsäurepropylester 29.
— bisoxalessigsäure 866.
— bisthioglykolsäure 249.
— diurethan 24.
— harnstoff 60.
— milchsäure 261, 266, 268.
— semicarbazid 101.
— thioharnstoff 191.
— thiosemicarbazid 195.
Äthylisoamyl-acetylbernsteinsäurediäthylester 823.
— carbonat 7.
— ketonsemicarbazon 105.
Äthylisobutyl-acetaldehydsemicarbazon 105.
— acetessigsäureäthylester 722.
— acetylbernsteinsäurediäthylester 822.
— carbonat 6.
Äthylisobutyl-carboxymethylsulfoniumhydroxyd 249.
— ketonsemicarbazon 104.
— thetin, Base des 249.
Äthyliso-harnstoff 74.
— nitromalonsäureamidnitril 776.
— nitrosoäthylketonsemicarbazon 111.
— propenylcarbonat 7.
— propylacetessigsäureäthylester 717.
— propylacetylbernsteinsäurediäthylester 822.
Äthylisopropylätherdicarbonsäure 314.
— säurediäthylester 315.
— säurediamid 315.
Äthyliso-propylcarbonat 6.
— propylcarboxymethylsulfoniumhydroxyd 249.
— propylidenisopropenylcarbonat 8.
— propylketonsemicarbazon 104.
— propylthetin, Base des 249.
— thioharnstoff 192.
Äthylisothioureidocyanacrylsäureäthyl-ester 788.
— isothioureid 788.
Äthyl-itamalsäure 454, 456.
— ketencarbonsäureäthylester 734.
— kohlensäure 4.
Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäureanhydrid 213.
— persulfid 133.
Äthylllävulinsäure 701.
Äthylmalonsäure-äthylesterureid 67.
— ureidnitril 67.
Äthylmalonursäure-äthylester 67.
— nitril 67.
Äthylmethoxypropylmalonsäuredimethylester 460.
Äthylmethyl-äthylpropylcarbincarbonat 7.
— butylcarbincarbonat 7.
— isopropylcarbincarbonat 7.
— propylcarbincarbonat 6.
Äthylmethylsäure-heptandion 761.
— heptandionsäure 846.
— heptanonsäure 819.
— hexanonsäure 818.
— nonanon 723.
— octenon, Äthylester des 741.
— pentandion 758.
— pentanol 352.
— pentanolon 875.
— pentanolsäure 461.

Äthylmethylsäure-pentanon 710.
- pentanonsäure 815.
Äthyl-nitrolsäurecarbonsäure-äthylester 95
- nonanolsäure 359
Äthylocitronensäuretriäthylester 568.
Äthyloctyltartrat 519.
Äthyloglykolsäure 233.
Äthylolpentandisäure 455.
Äthylon- s. auch Acet-, Aceto- und Acetyl-.
Äthylondimethylsäure-heptan 821.
- hepten 829.
Äthylon-heptandisäure 816.
- hexandisäure 813.
- hexanonsäure 756.
Äthylonmethylsäure-heptadecan 725.
- heptadien 741.
heptan 721.
— heptandisäure 858.
— heptanoldionsäureäthylester 888.
— heptantrionsäure 862.
— hexandisäure 857.
— hexanon 759.
— pentadecan 725.
— pentandisäure 857.
pentanolonsäurediäthylester 887.
- pentanonsäure 843.
Äthylon-pentandionsäure 827.
- pentandisäure 808.
— pentanonsäure 755.
Äthyl-oxalessigsäure 801.
- oxalylessigsäuremethylester 781.
Äthyloximinomalonsäure-äthylesternitril 775.
— diamid 774.
— methylesternitril 775.
Äthyl-pentanolonsäure 875.
- pentanolsäure 346.
- propenylketonsemicarbazon 107.
- propenylmethylsäure-octenol 391.
Äthylpropyl-acetylbernsteinsäurediäthylester 821.
— carbonat 6.
— ketonsemicarbazon 103.
Äthyl-racemat 527.
— rhodanid 175.
Äthylsäure-heptanol 355.
— heptanolsäure 463.
— heptanonsäure 816.
Äthyl-selenocyanat 227.
— selenxanthogensäure 228.
Äthylsulfon-essigsäure 248.
— essigsäureäthylester 256.
— glutaconsäure 470.
- isocrotonsäure 375.
Äthylsulfon-isocrotonsäure-äthylester 375.
— propionsäure 291, 299.
— propionsäureäthylester 293.
Äthyl-tartrat 512.
— tartronsäure 447.
— tartronsäurediäthylesteracetat 447.
Äthylthio-äthylcrotonsäure 380.
— ameisensäureamidbromid 140.
— crotonsäure 375.
— essigsäure 248.
— essigsäureäthylester 256.
— essigsäureamid 258.
— glutaconsäure 470.
— glykolsäure 248.
— glykolsäureäthylester 256.
— glykolsäureamid 258.
— glykolsäurehydroxyäthylat 249.
— glykolsäurehydroxymethylat 248.
— hydracrylsäurehydroxymethylat 299.
— isocrotonsäure 375.
— isocrotonsäureäthylester 375.
— kohlensäure 132.
— kohlensäureäthylxanthogensäureanhydrid 213.
— kohlensäurechlorid 134.
— kohlensäuredisulfid 214.
— methylcrotonsäure 379.
— milchsäurehydroxymethylat 291.
Äthyl-trithiokohlensäure 224.
— undecylketonsemicarbazon 107.
Äthylxanthogen-acetamid 258.
— acetessigsäureäthylester 870.
— acetonitril 260.
acetylcarbamidsäure-äthylester 258.
- acetylharnstoff 259.
— bernsteinsäure 439.
— buttersäure 306.
— buttersäureäthylester 307.
— essigsäure 251.
— essigsäureäthylester 256.
— essigsäuremethylester 255.
— essigsäurepropylester 257.
— isobuttersäure 319.
— propionsäure 291, 300.
— säure 209.
Äthylxanthogensäure-acetolester 213.
— äthylester 210.
— amylester 212.
— anhydrid 213.
— methylester 210.
Äthylxanthophan-säure 880.
— säurebromphenylhydrazon 880.
Aldehydo- s. auch Formyl- und Methylal-.
Aldehydo-isobuttersäure 682, 683.
— propionsäure 667, 668.
Aldehydsäuren (Definition) 592.
Aldolcyanhydrin 400.
Aldonsäuren (Definition) 2.
Aleudrin 29.
Aleuritinsäure 405.
Alkoholsäuren (Definition) 1.
Allantoin-säure 599.
— säureäthylester 602.
Allophanoyl-weinsäure 509.
— weinsäurediäthylester 516.
Allophansäure 69.
Allophansäure-äthylester 69.
— amid 70.
— azid 129.
— cetylester 70.
— hydrazid 100.
— isoamylester 70.
— methylester 69.
— nitril 82.
— octylester 70.
— propylester 70.
Allophanyl-glykolsäure 234.
— glykolsäureäthylester 238.
— milchsäure 279.
— milchsäureäthylester 281.
— milchsäureisoamylester 282.
Alloschleimsäure 576.
Alloxansäure 772.
Allyl-acetessigsäureäthylester 738.
— acetonsemicarbazon 107.
— alkoholdirhodanid 179.
— cyanidalkoholat 309.
— isothioharnstoff 193.
— rhodanid 177.
— selenocyanat 227.
— xanthogensäure 212.
Allylxanthogensäure-äthylester 212.
allylester 213.
— methylester 212.
Aminoäthanolsäure 598.
Aminoäthylcrotonsäure-äthylester 693.
methylester 691.
Amino-äthylidenbernsteinsäurediäthylester 802.
— ameisensäure 20.
— ameisensäurechlorid 31.
— azaurolsäure 121.
— biuret 100.
Aminobuten-amidsäureäthylester 785.
diamid 786.
— disäureäthylester 780.

Aminobutendisäurediäthylester 784.
Amino-butylcrotonsäureamid 706.
— chloracetylcrotonsäureäthylester 753.
Aminocrotonsäure-äthylester 654.
— isoamylester 659.
— methylester 632.
— nitril 660.
Aminocyan-acrylsäureäthylester 788.
— crotonsäureäthylester 798.
— crotonsäuremethylester 796.
Aminodi-äthylcrotonsäurenitril 706.
— cyandiamidin 100.
— methylacrylsäureäthylester 683.
— thioameisensäure 216.
Aminoform-acetiminomethyläther 74.
— carbäthoxyiminomethyläther 74.
— carbaminyliminomethyläther 74.
— iminoäthyläther 74.
— iminomethyläther 73.
Amino-formylglykolsäureäthylester 238.
glutaconsäurediäthylester 793.
— glykolsäure 598.
— guanidin 117.
— isoamylcrotonsäureäthylester 715.
— isobutylcrotonsäureäthylester 707.
— methansäure 20.
Aminomethylcrotonsäure-äthylester 680.
methylester 679.
— nitril 681.
Aminomethylenacetessigsäure-äthylester 750.
— methylester 749.
Aminomethylencyanessigsäure-äthylester 788.
— isoamylester 788.
— methylester 788.
— propylester 788.
Aminomethylenglutaconsäuredimethylester 826.
Aminomethylenmalonsäureäthylesteramid 787.
äthylesternitril 788.
— diäthylester 787.
methylesternitril 788.
Amino-methylnitrosolsäure 97.
— propylcrotonsäureäthylester 700.
urethan 98.
Ammoniakdicarbonsäurediäthylester 27.
— diamid 70.
— diamidin 93.
— diguanidid 91.
— dihydrazid 101.
— dimethylester 21.
— dinitril 82.
— dioxim 96.
— diureid 73.
— methyläthylester 27.
Ammoniakoxalessigester 783.
Ammoniaktricarbonsäureäthyldiisoamylester 30.
diäthylesternitril 82.
— dimethyläthylester 28.
— triäthylester 28.
Amyl-acetessigsäureäthylester 713, 716.
— acroleinsemicarbazon 108.
— ätherglykolsäureamylester 239.
— xanthogensäureäthylester 212.
Angelactinsäure 378.
Angelica Archangelica, Oxycarbonsäure aus dem ätherischen Öl der Früchte von 361; aus dem Öl der Wurzel von 362.
Angelicalacton, Trioxyvaleriansäure aus 413.
Anglicerinsäure 401.
Anhydro-bisdioxypropionsäure 614.
— tetrakishydroxymercurichloräthan 607.
— triscarboxymethylsulfoniumhydroxyd 254.
Antiaronsäure 480.
Antimonyl-citronensäure 566.
— weinsäure 502.
Antiweinsäure 528.
Apionsäure 476.
Aposorbinsäure 553.
Arabinose-carbonsäure 547.
— semicarbazon 114.
Arabonsäuren 473, 474.
Arabotrioxyglutarsäure 552.
Arsen-tricyanid 131.
— trirhodanid 172.
— tristhiocarbimid 172.
Arsenylcitronensäure 566.
Azelainaldehyd-säure 712.
— säureäthylester 713.
— säureperoxyd 713.
Azido- s. auch Triazo-.
Azidoisopropylidensemicarbazid 102.
Azimethylendicarbonsäurediäthylester 602.
Azoameisensäure 122.
Azodicarbon-amid 123.
— amidin 123.
säure 122.
Azodicarbon-säurediäthylester 123.
— säurediamid 123.
— säurediamidin 123.
Azoformamidin 123.
Azoxydicarbon-amidoxim 124.
— säurebisamidoxim 124.

B.

Behenoxyl-säure 762.
— säuremethylester 762.
BENDERS Salz 132.
Benzoyldipropionitril 688.
Bernsteinguanidsäure 89.
Bernsteinsäure-diureid 67.
— diureiddioxim 67.
— thioureid 191.
— ureid 67.
Biguanid 93.
Bis- s. auch Di-.
Bisacetoxy-methylisovaleriansäurenitril 403.
— propionylamin 284.
Bisacetyllactylamin 284.
Bisäthyl-isobutylcarbincarbonat 7.
— isopropylcarbincarbonat 7.
— mercaptoglutarsäure 794.
— propylcarbincarbonat 7.
Bisäthylsulfon-äthylbuttersäureäthylester 694.
— buttersäureäthylester 667.
— dimethylbuttersäure 696.
— dimethylbuttersäureäthylester 697.
— glutarsäurediäthylester 794.
— methylbuttersäureäthylester 682.
— propionsäureäthylester 626.
— valeriansäure 678.
— valeriansäureäthylester 678.
Bisäthylthio-äthylbuttersäureäthylester 694.
— buttersäureäthylester 666.
— dimethylbuttersäureäthylester 696.
— glutarsäure 794.
— glutarsäurediäthylester 794.
— methylbuttersäureäthylester 681.
— propionsäure 626.
— propionsäureäthylester 626.
— valeriansäure 677.
— valeriansäureäthylester 678.
Bis-äthylxanthogen 214.
— aminoäthylidenadipinsäurediäthylester 846.

Bisaminoiminomethyl-diselenid 227.
— disulfid 194.
Bis-bromallylacetessigsäureäthylester 741.
— butyryloxybernsteinsäure, Ester der 511, 515, 517, 518.
— capronyloxybernsteinsäure, Ester der 512, 515, 517, 519.
Biscarbäthoxyamino-essigsäure 598.
— essigsäureäthylester 601.
— essigsäureamid 604.
— propionsäure 614.
— propionsäureäthylester 617.
Biscarbäthoxy-formalhydrazin 602.
— methyldisulfid 257.
Biscarboxymethyl-disulfid 254.
— sulfon 253.
— thetin 254.
— thiobuttersäureäthylester 667.
— thiopropionsäure 626.
— thiovaleriansäure 678.
Bischloracetoxybernsteinsäure, Ester der 511, 515, 517, 518.
Bischloracetylglycerinsäureäthylester 393.
— methylester 393.
Bischloracetylweinsäure-diäthylester 515.
— diisobutylester 518.
— dimethylester 511.
— dipropylester 517.
Bisdi-äthylcarbincarbonat 7.
— bromformalazin 120.
— chloracetoxybernsteinsäure, Ester der 511, 515.
Bisdichloracetylglycerinsäureäthylester 393.
— methylester 393.
Bisdichloracetylweinsäurediäthylester 515.
— dimethylester 511.
Bisdi-methoxyformalazin 120.
— methylallylacetessigsäureäthylester 741.
— oxypropylglykolsäure 551, 552.
— oxypropylmalonsäure 586.
— propylcarbincarbonat 7.
Bisdithiocarbamidsäureäthylenester 219.
— methylenester 219.
Bis-hydroxymercurimalonsäurediäthylester 771.
— iminoäthyladipinsäurediäthylester 846.
Bisisoamylsulfon-äthylbuttersäureäthylester 695.
— buttersäureäthylester 667.
— diäthylbuttersäureäthylester 711.
— methylbuttersäureäthylester 682.
— valeriansäure 678.
— valeriansäureäthylester 678.
Bisisoamylthio-buttersäureäthylester 667.
— methylbuttersäureäthylester 682.
— valeriansäure 678.
— valeriansäureäthylester 678.
Bisisoamylxanthogen 214.
Bisisobutyloxyessig-säure 598.
— säureamid 604.
— säureisobutylester 602.
Bisiso-butylxanthogen 214.
— butyryloxybernsteinsäure, Ester der 511, 515, 517, 518.
— valeryloxybernsteinsäure, Ester der 511, 515, 517, 518.
Bismethoxymethylmalonsäure 532.
Bismethyl-ätherweinsäure 508.
— äthylpropylcarbincarbonat 7.
— butylcarbincarbonat 7.
— isopropylcarbincarbonat 7.
— propylcarbincarbonat 7.
— xanthogen 214.
Bis-önanthoyloxybernsteinsäuredipropylester 517.
— oximinoacetessigesterazin 746.
Bisoxy-acetylharnstoff 241.
— butyrylharnstoff 305.
Bisoxydiäthylacetyl-harnstoff 339.
— thioharnstoff 339.
Bisoxy-dipropylacetylharnstoff 350.
— isobutyrylharnstoff 316.
— isovalerylharnstoff 329.
Bisoxymethyl-dioxypropancarbonsäure 480.
— harnstoff 59.
— propionsäure 401.
— tartramid 520.
— weinsäurediamid 520.
Bisoxypropyl-essigsäure 404.
— glykolsäure 413.
Bis-pentachloräthylcarbonat 8.
— propionyloxybernsteinsäure, Ester der 511, 515, 517, 518.
— propylxanthogen 214.
Bis-rhodanäthyldisulfid 178.
— tetrachloräthylcarbonat 8.
Bisthiocarbamidsäureäthylenester 140.
— methylenester 140.
— trimethylenester 140.
Bisthiocarbaminyldisulfid 219.
Bistrichloracetylglycerinsäure-äthylester 393.
— methylester 393.
Bistrichlor-acetylharnstoff 63.
— oxyäthylharnstoff 60.
Bisvaleryloxybernsteinsäure, Ester der 511, 515, 517, 518, 519, 528.
Biuret 70.
Biuret-dicyanamid 91.
— reaktion 71.
Bor-trirhodanid 172.
— tristhiocarbimid 172.
Borylcitronensäure 566.
Brechweinstein 502; saurer 503.
Brenztraubenhydroxamsäureoxim 620.
Brenztraubenhydroximsäurebromid 621.
— chlorid 620.
— chloridoxim 621.
— chloridsemicarbazon 621.
Brenztraubensäure 608.
Brenztraubensäureäthylester 616.
Brenztraubensäureäthylester-cyanacetylhydrazon 618.
— cyanhydrin 441.
— diäthylacetal 617.
— diäthylmercaptol 626.
— oxim 617.
— semicarbazon 618.
Brenztraubensäure-allylester 619.
— amid 620.
— amidsemicarbazon 620.
— amylester 618.
— amylestersemicarbazon 618.
— butylcarbinestersemicarbazon 618.
— cyanhydrin 441.
— diäthylmercaptol 626.
— guanylhydrazon 616.
— isoamylester 618.
— methylester 616.
— methylesteroxim 616.
— methylesteroximacetat 616.
— methylesteroximbutyrat 616.
— methylhexylcarbinestersemicarbazon 618.
— nitril 620.
— nitrilsemicarbazon 620.
— oxim 615.
— oximacetat 615.

Brenztraubensäure-propylbutylcarbinester 618.
— propylbutylcarbinestersemicarbazon 618.
— propylester 618.
— propylestersemicarbazon 618.
Bromacet-aconitsäuretriäthylester 860.
— aldehyddisulfonsäure 603.
— essigsäureäthylester 664.
Bromacetoxybernsteinsäure-diäthylester 431.
— diisobutylester 434.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Bromacetylacrylsäure 734.
Bromacetyläpfelsäure-diäthylester 431.
— diisobutylester 434.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Bromacetyl-bernsteinsäurediäthylester 803.
— carbamidsäureäthylester 26.
— cyanid 624.
— harnstoff 62.
— malonsäureäthylesternitril 799.
— urethan 26.
Brom-äpfelsäure 439.
— äpfelsäurediäthylester 419.
— äthanaldisulfonsäure 603.
Bromäthoxyformylacryl-säure 877.
— säureäthylester 877.
Brom-äthoxypropionsäureäthylester 298.
— äthylacetessigsäureäthylester 694.
— äthylätherhydracrylsäureäthylester 298.
— äthylenmilchsäure 298.
— äthylidendiurethan 25.
— allylacetessigsäureäthylester 738.
— allylacetonsemicarbazon 107.
Bromalurethan 25.
Bromaminocrotonsäureäthylester 657.
Brombrenztrauben-säure 624.
— säurehydrobromid 624.
— säurenitril 624.
Brom-bromacetylmalonsäureäthylesternitril 799.
— butanolnitril 310.
— butanolsäure 306, 310, 313.
— butanonsäureäthylester 664.
— butenolsäure 376.
— butenoximsäure 728.
— butyronitril 310.
Brombutyryl-äpfelsäurediäthylester 432.
— carbamidsäureäthylester 26.
— harnstoff 63.
— oxybernsteinsäurediäthylester 432.
— urethan 26.
Brom-citramalsäure 445.
— cyan 39.
— cyanacetessigsäureäthylester 799.
— diäthylacetessigsäureäthylester 711.
Bromdimethyl-acetessigsäuremethylester 696.
— butanonsäuremethylester 696.
— heptanolsäure 355.
Bromdioxodimethyladipinsäuredimethylester 839.
Bromdioxy-behensäure 411, 876.
— stearinsäure 408.
Bromdisulfoacet-aldehyd 603.
— aldehydschwefligsäure 603.
Brom-guanidin 94.
— hydracrylsäure 298.
Bromimino-buttersäureäthylester 657.
— butyronitril 661.
Bromisobutyryl-äpfelsäurediäthylester 432.
— carbamidsäureäthylester 26.
— harnstoff 63.
— oxybernsteinsäurediäthylester 432.
— urethan 26.
Brom-isonitrosoaceton 621.
— isovalerylharnstoff 63.
— ketacetsäurediäthylester 872.
— ketostearinsäure 725.
— kohlenoxyd 20.
— lävulinsäure 676.
Brommaleinaldehydsäure-methylesteroxim 728.
— oxim 728.
Brommethoxyformylacrylsäuremethylester 877.
Brommethyl-acetessigsäure 681.
— acetessigsäuremethylester 681.
— acetylönanthsäureäthylester 720.
— äpfelsäure 444, 446.
— äthylacetessigsäureäthylester 703.
— äthylacetylharnstoff 63.
— butanoldisäure 445, 446.
— butanonsäure 681.
— butanonsäuremethylester 681.
Brommethyl-butenalsäure 735.
— heptenon, Semicarbazon des 108.
— nitrolsäure 97.
— pentanondisäure 801.
— pentenondisäure 825.
— propanolsäure 318, 319.
Brom-milchsäure 289.
— nitroformaldoxim 97.
— octadecenolsäure 389.
— oxalbuttersäure 801.
— oxalessigsäurediäthylester 786.
Bromoxo-bernsteinsäurediäthylester 786.
— butylendicarbonsäure 825.
— methylvaleriansäureäthylester 688.
— propionsäure 624.
— propionsäurenitril 624.
Bromoxy-behensäure 368.
— bernsteinsäure 439.
— bernsteinsäurediäthylester 419.
— buttersäure 306, 310, 313.
— buttersäurenitril 310.
— crotonsäure 376.
— dihydromuconsäure 471.
— dimethylönanthsäure 355.
— formylacrylsäure 877.
— isobuttersäure 318, 319.
— mesitendicarbonsäureäthylesterimid 828.
— methylbernsteinsäure 445, 446.
— propionsäure 289, 298.
Brom-pentanonsäure 676.
— pentenonsäure 734, 735.
— propanolsäure 289, 298.
Brompropanon-nitril 624.
— oxim 621.
— säure 624.
Brompropionyl-äpfelsäurediäthylester 431.
— carbamidsäureäthylester 26.
— harnstoff 63.
— oxybernsteinsäurediäthylester 431.
— propionsäureäthylester 688.
— urethan 26.
Brom-propylacetessigsäureäthylester 701.
— tartronsäuredimethylester 769.
— triacetsäure 751.
— tribromacetylacrylsäure 734.
Bromural 63.
Bromvalerylharnstoff 63.
Buccocampher, Isopropylacetylbuttersäure aus 714.

Butanal-nitril 668.
— säure 667.
Butandiol-disäuren 481.
— onsäure 882.
— säure 398.
Butandion-disäure 830.
— säure 743.
Butandioxim-amid 747.
— dinitril 834.
— disäuren 832.
— säure 743.
Butanol-amidsäure 418, 435, 438.
— amidsäureäthylester 435.
— amidsäuremethylester 418, 435, 438.
— diamid 418, 435, 438, 440.
— disäure 417.
— nitril 305, 309, 311.
Butanolon-disäure 882.
— säure 870, 871.
Butanolsäure 301, 302, 307, 308, 311.
Butanon-amid 630, 659.
— diamid 785.
— disäure 777.
— nitril 630, 659.
— säure 629, 630.
Butanoxim-amid 630.
— disäuren 779.
— säure 629, 631.
Butan-tetroldisäure 830.
— thioldisäure 439.
— thiolsäure 306.
— triolsäure 411.
Butenalsäure 727.
Butendioldisäure 540, 882.
Butenolalsäure 876.
Butenol-amid 371.
— disäuren 468, 777.
— nitril 371.
— säure 370, 371, 376, 630.
Butenoximsäure 727.
Butinolsäure 390.
Butodiglykolsäure 303.
Butyl-acetessigsäure 706.
— acetessigsäureäthylester 709.
— acetonsemicarbazon 105.
— carbonat 6.
— glyoxylsäure 697.
— hydracrylsäure 344.
— rhodanid 177.
— tartrat 518.
— tartronsäureäthylesternitril 458.
Butyraldehydcyanhydrin 321.
Butyrchloral-cyanhydrin 322.
— urethan 25.
Butyrofuronsäure 828.
Butyroinsemicarbazon 114.
Butyrylacetessig-säure 756.
— säureäthylester 374.
— säuremethylester 372.
Butyrylacetonbiscyanhydrin 538.
Butyryläpfelsäure-diäthylester 431.
— diisobutylester 434.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Butyryl-ameisensäure 669.
— bernsteinsäure 813.
— brenztraubensäure 753.
— buttersäure 705, 706.
— butyrylessigsäureäthylester 379.
— carbamidsäuremethylester 21.
— cyanamid 80.
Butyrylcyanessigsäure-äthylester 807.
— methylester 807.
Butyryl-cyanid, dimolekulares 449.
— essigsäure 684.
— glutarsäure 816.
— glykolsäureäthylester 237.
— glykolsäurenitril 243.
— glyoxylsäure 750.
— harnstoff 63.
— isobuttersäureäthylester 707.
— isobutyrylessigsäuremethylester 760.
— isovaleriansäureäthylester 714.
Butyrylmalonsäure-äthylesternitril 807.
— diäthylester 807.
— methylesternitril 807.
Butyryl-milchsäureäthylester 281.
— oximinopropionsäuremethylester 616.
Butyryloxy-acetonitril 243.
— acetonsemicarbazon 113.
— äthylcrotonsäureäthylester 379.
Butyryloxybernsteinsäure-diäthylester 431.
— diisobutylester 434.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Butyryloxy-buttersäureäthylester 304.
— buttersäureisobutylester 301.
— crotonsäureäthylester 374.
— crotonsäuremethylester 372.
— essigsäureäthylester 237.
— propionsäureäthylester 281.
— propionsäureisobutylester 265.
Butyryloxypropylmalonsäure-diamid 449.
— dinitril 449.
Butyryl-propionsäure 697, 698.
— thiocarbimid 173.
— urethylan 21.
— valeriansäureäthylester 713.
Butyrylweinsäure-diäthylester 515.
— diisobutylester 518.

C.

Cadmiumxylono-bromid 475.
— chlorid 475.
Calciumcyanamid 79.
Campherimin, Isopropylacetylvaleriansäure aus 721.
Caprinaldehydsemicarbazon 106.
Caprinyl-äpfelsäurediäthylester 432.
— oxyacetonsemicarbazon 113.
— oxybernsteinsäurediäthylester 432.
Capronaldehydsemicarbazon 103.
Capronoinsemicarbazon 114.
Capronyl-acetessigsäure 759.
— acetessigsäuremethylester 373.
— äpfelsäurediäthylester 432.
— buttersäureäthylester 718.
— essigsäure 703.
Capronylessigsäure-äthylester 704.
— äthylesterdiäthylacetal 704.
— amid 704.
— methylester 704.
— methylesterdimethylacetal 704.
— nitril 705.
— propylesterdipropylacetal 704.
Capronyl-isobuttersäure 718.
— oxyacetonsemicarbazon 113.
— oxybernsteinsäurediäthylester 432.
— oxybuttersäureisobutylester 301.
— oxycrotonsäuremethylester 373.
— propionsäureäthylester 713.
— thiocarbimid 174.
Capryl- s. auch Octyl-.
Caprylyl-äpfelsäurediäthylester 432.
— oxybernsteinsäurediäthylester 432.
Carbacetoxylsäure 869.
Carbäthoxy- s. auch Carbäthoxyl-.

Carbäthoxy-acetessigsäure-äthylester 374.
- acethydroxamsäure 94.
— äthylacetessigsäureäthylester 380.
— äthylnitrolsäure 95.
Carbäthoxyäthyloxy-buttersäureäthylester 304.
isobuttersäureäthylester 315.
isovaleriansäureäthylester 329.
Carbäthoxy-aminocrotonsäureäthylester 656.
carbamidsäureäthylester 27.
- carbamidsäurechlorid 31.
- carbaminyläthylacetylketoxim 95.
- carbonimid 36.
- glykolsäureäthylester 237.
harnstoff 69.
iminobuttersäureäthylester 656.
isobutyryloxypivalinsäureäthylester 332.
- isothioharnstoff 194.
Carbäthoxyl- s. auch Carbäthoxy-.
Carbäthoxyl-chlorid 10.
— isocyanat 36.
— oxyacrylsäureäthylester-dibromid 628.
Carbäthoxy-mercaptoessigsäure 250.
— methoxyformamidin 74.
— methylacetessigsäureäthylester 378.
— methyläthermilchsäureäthylester 281.
— methyläthylsulfon 256.
— methylaminocrotonsäureäthylester 656.
— methyldiäthylsulfoniumhydroxyd 256.
— methyliminobuttersäureäthylester 656.
— oxamidsäureäthylester 26.
Carbäthoxythiocarbamidsäure-äthylester 139.
— isobutylester 139.
— methylester 137.
— propylester 139.
Carbäthoxy-thiocarbimid 174.
— thioglykolsäure 250.
— thioharnstoff 191.
— urethan 27.
Carbamate 20.
Carbamid 42.
Carbamid-carbonsäure 69.
— imidazid 130.
— säure 20.
Carbamidsäureäthyl-ester 22.
— isobutylcarbinester 30.
— isopropylcarbinester 30.
Carbamidsäure-äthylpropylcarbinester 30.
— allylester 30.
— amidin 82.
— amylester 29.
— azid 129.
— butylester 29.
— chloräthylester 24.
— chlorid 31.
— diäthylcarbinester 29.
— dichlorisopropylester 29.
— dichlorpropylester 29.
— dipropylcarbinester 30.
— geranylester 31.
— guanidid 89.
— hydrazid 98.
— isobutylester 29.
— isopropylester 29.
— methyläthylpropylcarbinester 30.
methylbutylcarbinester 30.
— methylester 21.
— methylhexylcarbinester 30.
— methylisopropylcarbinester 30.
— methylpropylcarbinester 29.
— propylester 28.
Carbamidtartrate 507.
Carbamin-säure 20.
— thioglykolsäure 250.
Carbaminyläthyloxy-buttersäureamid 305.
— isobuttersäureamid 315.
Carbaminylamino-crotonsäure 631.
— crotonsäureäthylester 656.
— methylenacetessigsäureäthylester 750.
Carbaminyl-glykolsäureäthylester 238.
— guanidin 89.
Carbaminylimino-buttersäure 631.
— buttersäureäthylester 656.
— isovaleriansäureäthylester 683.
— methylacetessigsäureäthylester 750.
Carbaminyl-methoxyformamidin 74.
— milchsäureäthylester 281.
— semicarbazid 100.
Carbaminylthio-glykolsäure 250.
— glykolsäuremethylester 255.
— harnstoff 191.
— hydracrylsäure 299.
— semicarbazid 196.
Carb-azid 130.
— azidsäuremethylester 129.
— hydrazidsäure 98.
Carbhydroxamsäureäthylester 95.
Carbhydroxamsäureamidoxim 97.
Carbo-diimid 74.
— hydrazid 121.
— isobutyraldin 208.
— isovaleraldin 208.
Carbomethoxy-acetessigsäuremethylester 373.
— carbamidsäureäthylester 27.
— carbamidsäuremethylester 21.
— diazohydrat 123.
— harnstoff 69.
— isothioharnstoff 194.
— thiocarbamidsäureäthylester 139.
- thiocarbamidsäuremethylester 137.
— thiocarbimid 174.
— thioharnstoff 191.
— urethan 27.
Carbonimid 31.
Carbonylbis-glykolsäureäthylester 238.
— iminobernsteinsäurediäthylester 784.
— isocapronamidoxim 95.
— semicarbazid 122.
— thioglykolsäure 252.
— thioglykolsäureäthylester 257.
— thiohydracrylsäure 300.
Carbonyl-bromid 20.
— chlorid 13.
— chlorobromid 19.
— dibiuret 73.
— diharnstoff 72.
— dimethacrylsäure 830.
— diurethan 72.
Carboxy- s. auch Carboxyl- und Methylsäure-.
Carboxy-acetessigsäure 795.
— äthylisothioharnstoff 299.
— äthyloxybuttersäure 303.
— äthyloxyisobuttersäure 314.
— äthylthiomilchsäure 300.
— galaktonsäure 589.
Carboxyl- s. auch Carboxy- und Methylsäure-.
Carboxylharnstoff 69.
Carboxymethoxyessigsäure 234.
Carboxymethyl-äthermilchsäure 279.
— äthylisobutylsulfoniumhydroxyd 249.
— äthylisopropylsulfoniumhydroxyd 249.
— äthylsulfon 248.
— diäthylselenoniumhydroxyd 260.
— diäthylsulfoniumhydroxyd 249.

Carboxymethyl-diisoamylsulfoniumbromid 249.
— diisobutylsulfoniumhydroxyd 249.
— dipropylsulfoniumhydroxyd 249.
— hydroxylamin 235.
— isothioharnstoff 251.
— isothiosemicarbazid 251.
— thiohydracrylsäure 300.
— thiomilchsäure 291.
Carboxypropyloxybuttersäure 303.
Carnaubawachs, Oxycarbonsäure $C_{21}H_{42}O_3$ aus 368.
Carvenon, Methylisobutyrylbuttersäure aus 715.
Cassonsäure 553.
Cerebron-säure 369.
— säuremethylester 369.
Cetyl-rhodanid 177.
— xanthogensäure 212.
Chelihydronsäure 859.
Chloracet-aldehydguanylhydrazon 118.
— aldehydsemicarbazon 101.
— aminochloracetylcrotonsäureäthylester 753.
— essigsäureäthylester 662, 663.
— essigsäureäthylestercyanhydrin 445.
— iminochloracetylbuttersäureäthylester 753.
Chloraceton-cyanhydrin 317.
— semicarbazon 102.
Chloracetoxybernsteinsäurediäthylester 419.
— dimethylester 419, 430.
— dipropylester 433.
Chloracetoxybuttersäureäthylester 310.
— nitril 310.
Chloracetyläpfelsäure-diäthylester 419.
— dimethylester 419, 430.
— dipropylester 433.
Chloracetylcarbamidsäureäthylester 26.
— isoamylester 30.
— isobutylester 29.
— guanidin 88.
— harnstoff 62, 73.
— malonsäureäthylesternitril 798.
— malonsäuremethylesternitril 798.
— urethan 26.
— weinsäurediäthylester 514.
Chlor-äpfelsäure 438.
— äpfelsäurediäthylester 419.
— äpfelsäuredimethylester 418, 438.
— äthandioxim 605.
Chloräthoxy-acetessigsäureäthylester 872.
— buttersäure 312.
— buttersäureäthylester 312.
— buttersäureamid 312.
— buttersäurenitril 312.
— butyramid 312.
— butyronitril 312.
— cyancrotonsäureäthylester 471.
— essigsäurechlorid 603.
— formylacrylsäure 877.
— formylacrylsäureäthylester 877.
Chloräthylacetessigsäureäthylester 694.
— isoamylester 694.
Chloräthylenmilchsäure 298.
Chloräthyliden-acetessigsäureäthylester 737.
— diurethan 24.
— semicarbazid 101.
Chloräthyl-propylketonsemicarbazon 103.
— rhodanid 176.
Chloral-bromalharnstoff 60.
— cyanhydrin 288.
— diureid 59.
— guanylhydrazon 118.
— harnstoff 59.
— hydrat, Semicarbazidderivat des 101.
— urethan 24.
Chlorameisensäure 9.
Chlorameisensäure-äthylester 10.
— äthylisobutylcarbinester 12.
— äthylisopropylcarbinester 12.
— äthylpropylcarbinester 12.
— allylester 12.
— butylester 12.
— chloräthylester 11, 12.
— diäthylcarbinester 12.
— dichloräthylester 12.
— dichlorisopropylester 12.
— dichlorpropylester 12.
— dipropylcarbinester 12.
— isoamylester 12.
— isobutylester 12.
— isopropylester 12.
— methylbutylcarbinester 12.
— methyldiäthylcarbincarbinester 12.
— methylester 9.
— methylisopropylcarbinester 12.
— methylpropylcarbinester 12.
— pentachloräthylester 13.
— propylester 11.
— tetrachloräthylester 12, 13.
— trichloräthylester 13.
Chlorameisensäuretrichlormethylester 18.
Chloramino-crotonsäureäthylester 656, 663.
— cyancrotonsäureäthylester 799.
Chlor-amphiglyoxim 605.
— angelactinsäure 378.
— antiglyoxim 606.
Chlorato-dimercuriacetaldehyd 606.
— trimercuriacetaldehyd 607.
Chlorbrom-acetessigsäureäthylester 665.
— butanonsäureäthylester 665.
— butenalsäure 728.
— maleinaldehydsäure 728.
— oximinobuttersäuremethylester 668.
— succinaldoximsäuremethylester 668.
Chlor-butanolnitril 310.
— butanolsäure 305, 306, 309, 310.
— butanonsäureäthylester 662, 663.
— butenoximsäure 727.
— chloracetylmalonsäureäthylesternitril 799.
Chlorcitramal-säure 444.
— säureäthylesternitril 445.
Chlor-crotonoylharnstoff 64.
— crotonsäureureid 64.
— cyan 38.
Chlorcyanacetessigsäureäthylester 798.
— methylester 798.
Chlordiäthoxy-acrylsäureäthylester 726.
— propionsäureäthylester 628.
Chlordiäthyl-acetessigsäureäthylester 711.
— carbonat 8.
Chlordibrom-oxyvaleriansäure 322.
— pentanolsäure 322.
Chlor-dichloracetylacrylsäure 732.
— diisonitrosopropan 621.
— dimethoxypropionsäuremethylester 628.
Chlordimethyl-acetessigsäureäthylester 696.
— butanonsäureäthylester 696.
Chlordisulfoacetaldehydschwefligsäure 603.
Chlordithioameisensäureäthylester 214.
— unterchlorigsäureanhydrid 215.

Chloressigsäuresulfon-säure 598.
— säuredichlorid 603.
Chlorformyl-carbamidsäureäthylester 31.
— glykolsäureäthylester 238.
— milchsäureäthylester 281.
— urethan 31.
Chlor-galaktonsäureamid 478.
— glyoxim 605, 606.
— guanidin 94.
— hexantetrolsäureamid 478.
— hexendionsäure 763.
— hydracrylsäure 298.
— imidokohlensäuredimethylester 37.
— iminobuttersäureäthylester 656, 663.
— iminobutyronitril 661.
— iminocyanbuttersäureäthylester 799.
— isoamylidendiurethan 26.
— isonitrosoaceton 620.
— isopropylidensemicarbazid 102.
— isovalerylharnstoff 63.
— itamalsäure 447.
— ketencarbonsäureäthylesterdiäthylacetal 726.
— ketostearinsäure 725.
— kohlenoxyd 13.
— kohlensäure 9.
— kohlensäureäthylester 10.
— lävulinsäure 676.
— lävulinsäureäthylester 676.
Chlormaleinaldehydsäure-methylesteroxim 727.
— oxim 727.
Chlormethansäure 9.
Chlormethyl-acetessigsäure 681.
— acetessigsäureäthylester 681.
— äpfelsäure 444, 446.
— butanoldisäure 444, 446.
— butanolsäure 325, 326, 328.
— butanonsäure 681.
— carbonimid 36.
— chloracetylharnstoff 63.
— dichloracetylacrylsäure 736.
— formiat 9.
— glyoxim 621.
— isocyanat 36.
— nitrolsäure 97.
Chlormethylolbutandisäure 447.
Chlormethyl-oxybuttersäure 326.
— propanolnitril 317.
— propanolsäure 317.
— trichloracetylacrylsäure 736.
Chlormilchsäure 286.
Chlor-nitroformaldoxim 97.
— oxalessigsäurediäthylester 786.
Chloroximino-acetaldoxim 605.
— äthylhexandicarbonsäurediäthylester 819.
— isoamylmalonsäurediäthylester 814.
Chloroxobernsteinsäurediäthylester 786.
Chloroxy-äthylbuttersäureäthylester 340.
— behensäure 368.
Chloroxybernstein-säure 438.
— säurediäthylester 419.
— säuredimethylester 418, 438.
Chloroxybutter-säure 305, 306, 309, 310.
— säureäthylester 310.
— säurenitril 310.
Chloroxy-butyronitril 310.
— cyanbuttersäureäthylester 445.
— diäthylätherdicarbonsäure 614.
— diäthylessigsäureäthylester 340.
— dimethylglutarsäurediäthylester 455.
— formylacrylsäure 877.
— isobuttersäure 317.
Chloroxyisobuttersäure-äthylester 317.
— isoamylester 317.
— nitril 317.
— propylester 317.
Chloroxy-isobutyronitril 317.
— isopropylglutarsäureäthylester 461.
— isovaleriansäure 328.
— methylbernsteinsäure 444, 446, 447.
— methylbuttersäure 325, 326.
— propionsäure 286, 298.
Chloroxypropylmalonsäure-äthylesterhydrazid 450.
— diamid 450.
Chlor-oxyvaleriansäure 326.
— pentanolsäure 326.
— pentanonsäure 676.
— pentenolsäure 378.
— propanolsäure 286, 298.
— propanonoxim 620.
— propylrhodanid 177.
— tartronsäuredimethylester 769.
— trichloracetylacrylsäure 733.
Chromirhodanwasserstoffsäure 159.
Cinogensäure 404.
Citral-semicarbazone 109.
— thiosemicarbazon 196.
Citramalsäure 443, 444.
Citramalsäure-äthylesternitril 444.
— amid 444.
Citramid 569.
Citrate 563.
Citraweinsäure 532.
Citronellal-semicarbazon 108.
— thiosemicarbazon 196.
Citronensäure 556; Salze 563.
Citronensäure-äthylester 567.
— äthylisoamylester 569.
— amid 569.
— diäthylester 568.
— diäthylesteramid 569.
— diamid 569.
— dimethylester 567.
— dimethylesteramid 569.
— dimethylesternitril 570.
— isoamylester 569.
— methylester 567.
— nitrat 566.
— triäthylester 568.
— triamid 569.
— trimethylester 567.
— tripropylester 568.
— trisoxymethylamid 570.
Citrotriamid 569.
Citrylidenacetessigsäureäthylester 742.
Cocablätter, Oxycarbonsäure $C_{27}H_{54}O_3$ aus 369.
Coccerinsäure 369.
Convolvulin, Oxycarbonsäure aus 361, 362.
Crassulaceenäpfelsäure 440.
Cremor tartari 494.
Crotonaldehydcyanhydrin 378.
Cyamelid 35.
Cyamelon 169.
Cyamelursäure 170.
Cyanacet-aldehyd 628.
— essigester 796.
Cyanacetessigsäure-isoamylester 798.
— isobutylester 798.
— methylester 796.
— propylester 798.
Cyanaceton 659; dimolekulares 883.
Cyanacetoncarbonsäurecarbonsäureäthylester 851.
Cyanacetondicarbonsäure-äthylester 851.
— diäthylester 851.
— dimethylester 851.
Cyan-acetonoxim 661.
— acetoxim 661.
Cyanacetyl-aceton 753.
— carbamidsäureäthylester 27.
— guanidin 88.

Cyanacetyl-harnstoff 66.
— urethan 27.
Cyanamid 74.
Cyanamid-carbonsäure 81.
— chloral 79.
— dicarbonsäurediäthylester 82.
Cyanamino-dithioameisensäure 216.
— formamid 82.
Cyanate 31, 34.
Cyan-brenztraubensäureäthylester 786.
— bromid 39.
— butyrylharnstoff 67.
— carbamidsäure 81.
— chlorid 38.
— dithiocarbamidsäure 216.
— essigsäureamidsemicarbazon 116.
— formaldoximacetat 605.
— guanidin 91.
— harnstoff 82.
— hydrine (Definition) 3.
— isobutyraldehyd 684.
— isobutyraldoxim 684.
— isopropylidenoxamidsäure 661.
— isovaleraldehyd 697.
— jodid 41.
— lävulinsäure 800.
— melamidin 170.
— milchsäure 441.
— milchsäureäthylester 441.
— milchsäureamid 283.
— önanthol 705.
Cyanpropion-aldehyd 668.
— aldehyddiäthylacetal 668.
Cyanpropylalkohol 305, 311.
Cyansäure 31; unlösliche 35; Polymere der 35.
Cyansäure-selenocyansäureanhydrid 227.
— tellurocyansäureanhydrid 228.
— thiocyansäureanhydrid 180.
— ureid 82.
Cyan-semicarbazid 116.
— senföl 217.
— succinamidsäure 80.
— sulfid 180.
— thioglykolsäure 250.
Cyanthioglykolsäure-äthylester 256.
amid 258.
— isoamylester 257.
— methylester 255.
Cyanthiomilchsäure-äthylester 293.
— methylester 293.
Cyanurethan 81.

D.

Decan-dioldisäure 539.
— dion, Disemicarbazon des 112.
— diondisäure 844.
— dioximdisäure 845.
Decanol-disäure 465.
— säure 356.
Decanonsäure 718.
Decanoylessigsäure 723.
Decantetrondisäure 862.
Decylidensemicarbazid 106.
Deka- s. Deca-.
Desoxalsäure 586.
Desoxyfulminursäure 776.
Dextronsäure 542.
Di- s. auch Bis-.
Diacet- s. auch Diacetyl-.
Diacetbernsteinsäure 839, 840, 843.
Diacetbernsteinsäure-äthylester 840.
— diäthylester 840, 843.
— diäthylesterimid 843.
— ester 841.
Diacetessigester 751.
Diacetessigsäure 751.
Diacetessigsäure-äthylester 751.
— methylester 751.
— nitril 753.
Diacetoncyanhydrin 316.
Diacetonitril 660.
Diacetonylsulfiddicarbonsäurediäthylester 870.
Diacetoxy-bernsteinsäure 509.
— bernsteinsäure, Ester der 511, 514, 517, 518, 519, 522, 527, 530.
— malonsäure 767.
— malonsäurediäthylester 771.
— pivalinsäurenitril 401.
— stearinsäure 407, 408, 409.
Diacetyl-adipinsäure 845.
— azelainsäurediäthylester 847.
— bernsteinsäure 839, 843.
— biscyanhydrin 535.
— bisguanylhydrazon 119.
— bissemicarbazon 111.
— brenzterebinsäureäthylester 765.
— brenztraubensäure 827.
— buttersäure 756, 757, 758.
— buttersäureäthylesterdioxim 757.
— capronsäure 760.
— carbonsäure 748.
— carbonsäureäthylester 749.
— cyanamid 80.
— cyanmethan 753.
Diacetyl-desoxalsäuretriäthylester 587.
— essigsäure 751.
— fumarsäurediäthylester 849.
— glutaconsäure 849.
— glutarsäure 844.
Diacetylglycerinsäure-äthylester 393.
— amylester 394, 397.
— heptylester 394.
— isobutylester 394.
— isopropylester 393.
— methylester 393.
— octylester 394.
— propylester 393.
Diacetyl-guanidin 88; isomeres 88.
— harnstoff 63.
— isobuttersäure 757.
— isohydroxylharnstoff 96.
— ketacetsäurediäthylester 872.
— malonsäurediäthylester 838.
— mesoweinsäurediäthylester 530.
— mesoweinsäuredinitril 530.
— oximsemicarbazon 111.
— propionsäure 754, 755.
— semicarbazon 110.
Diacetyltraubensäure-diäthylester 527.
— dimethylester 527.
— dinitril 528.
Diacetyl-valeriansäure 758.
— weinsäure 509.
Diacetylweinsäure-äthyloctylester 519.
— diäthylester 514.
— dibutylester 518.
— diisobutylester 518.
— diisopropylester 517.
— dimethylester 511, 522, 527.
— dipropylester 517.
Diacrylsäure 296.
Diäthoxalsäure 338.
Diäthoxalyl-carbamidsäureäthylester 27.
— urethan 27.
Diäthoxy-acetessigsäureäthylester 882.
— acetonsemicarbazon 110.
— acrylsäureäthylester 726.
— bernsteinsäure 508, 531, 779.
— bernsteinsäurediäthylester 514, 784.
— brenzweinsäure 532.
— buttersäure 667.
— buttersäureäthylester 654, 668.

Diäthoxy-butyronitril 668.
— caprylsäureäthylester 704.
— essigsäure 598.
— essigsäureäthylester 601.
— essigsäureamid 603.
— isobuttersäure 668.
— isobuttersäureäthylester 669.
— korksäure 537.
— malonsäurediäthylester 770.
— methylvaleriansäureäthylester 687.
— oxovaleriansäureäthylester 748.
— pelargonsäureäthylester 713.
— propionsäure 626.
— propionsäureäthylester 617.
— propionsäuremethylester 627.
— propylmalonsäurediäthylester 801.
— valeriansäurepropylester 676.
Diäthylacet-aldehydsemicarbazon 104.
— essigester 710.
— essigsäure 710.
Diäthylacetessigsäure-äthylesteroxim 711.
— amid 711.
Diäthylaceton-dicarbonsäure 817, 818.
— dicarbonsäureäthylesternitril 818.
— semicarbazon 105.
Diäthylacetyl-acetessigsäureäthylester 761.
— bernsteinsäurediäthylester 820.
— harnstoff 64.
Diäthyl-äpfelsäure 461.
— ätherdicarbonsäure 279, 297.
— carbäthoxymethylsulfoniumhydroxyd 256.
— carbonat 5.
— carboxymethylselenoniumhydroxyd 260.
— carboxymethylsulfoniumhydroxyd 249.
— cyanacetessigsäureäthylester 818.
Diäthylcyanacetyl-carbamidsäureäthylester 27.
— guanidin 89.
— harnstoff 68.
— thioharnstoff 191.
— urethan 27.
Diäthyldiacetylpimelinsäurediäthylester 848.
Diäthyl-diglykolsäure 303.
— dimethylsäureheptanon 823.
— dimethylsäurenonandion 848.
— disulfiddicarbonsäure 301.
— disulfiddicarbonsäurediäthylester 301.
— disulfidtetracarbonsäure 439.
— hydracrylsäure 346.
— ketoncyanhydrin 339.
— ketonsemicarbazon 103.
Diäthylmalonsäure-äthylesterureid 68.
— amidureid 68.
— guanididnitril 89.
— methylesterureid 68.
— ureid 67.
— ureidnitril 68.
Diäthylmalonursäure 67.
Diäthylmalonursäure-äthylester 68.
— amid 68.
— methylester 68.
— nitril 68.
Diäthylmalonyl-biscarbamidsäureäthylester 27.
— biscarbamidsäuremethylester 21.
— bisglykolsäureamid 241.
— diurethan 27.
— diurethylan 21.
Diäthylmesotartrat 530.
Diäthylo-weinsäure 508, 531.
— weinsäurediäthylester 514.
Diäthyl-oxalacetessigsäurediäthylester 846.
— oxalessigsäurediäthylester 815.
— racemat 527.
— selenetin, Base des 260.
— seleniddicarbonsäure 294.
— sulfiddicarbonsäure 291, 292, 300.
— sulfoncarbonsäure 291, 299.
— sulfoncarbonsäureäthylester 293.
— sulfondicarbonsäure 292, 300.
— sulfondicarbonsäurediäthylester 293, 301.
— tartrat 512.
— thetin, Base des 249.
— triacetsäureäthylester 761.
Diallophanoylharnstoff 73.
Diallyl-acetessigsäure 741.
— acetondicarbonsäure 830.
— oxalsäure 390.
Diamino-biuret 101.
— guanidin 122.
— malonsäurediamid 773.
Diamylmesotartrat 530.
Diamyl-racemat 527.
— tartrat 519, 522.
Dia-terebilensäure 472.
— terebinsäure 456.
— terpensäure 461.
— terpenylsäure 461.
Diazoguanidincyanid 128.
Dibrom-acetessigsäureäthylester 665.
— acetondiessigsäuredimethylester 807.
— acetoxypropionsäureäthylester 628.
— acetylacrylsäure 734.
— äthoxyisobuttersäure 320.
— äthylacetessigsäureäthylester 694.
— äthylidendiurethan 25.
— aminoacrylsäureureid 625.
— bisäthylsulfonmethan 215.
— bisäthylthiomethan 215.
— bisisobutylsulfonmethan 215.
— brenztraubensäure 624.
— butanolsäure 306.
— butanonsäureäthylester 665.
— butenalamid 730.
— butenalsäure 728.
— butenolsäure 376.
— butenoximsäure 730.
— carbäthoxyloxypropionsäureäthylester 628.
— carbamidsäureester 28.
— carbaminyliminopropionsäure 625.
— cyanacetessigsäureäthylester 799.
— diacetylbiscyanhydrin 535.
— dimethylbutandioldinitril 535.
— dioxoadipinsäureäthylester 835.
— dioxydicyanbutan 535.
Dibromhydrochelidonsäurediäthylester 807.
— dimethylester 807.
Dibrom-iminopropionsäureureid 625.
— ketipinsäureäthylester 835.
— ketostearinsäure 725.
— lävulinsäure 677.
— maleinaldehydsäure 728.
— maleinsäuredibromid 937.
— maleinsäureureid 69.
— maleinursäure 69.
— methylacetessigsäureäthylester 681.
— methylbutanonsäureäthylester 681.
— methylendimercaptandiäthyläther 215.

Di- siehe auch Bis-

Dibrom-methylhexanolsäure 343, 345.
— milchsäure 289, 624.
— milchsäurenitril 289.
— octadecanolsäure 366.
— octadecenolsäure 389.
— oxalessigsäurediäthylester 786.
— oximinobuttersäuremethylester 668.
— oxobernsteinsäurediäthylester 786.
— oxomethylvaleriansäureäthylester 689.
— oxopimelinsäurediäthylester 807.
— oxopimelinsäuredimethylester 807.
— oxopropionsäure 624.
— oxybuttersäure 306.
— oxycrotonsäure 376.
— oxymethylcapronsäure 343, 345.
— oxypropionsäure 289, 624.
— oxypropionsäurenitril 289.
— oxystearinsäure 366.
— oxyvaleriansäure 322.
— pentanolsäure 322.
— pentanonsäure 677.
— pentenonsäure 734.
— propanolnitril 289.
— propanolsäure 289, 624.
— propanonsäure 624.
— propionylpropionsäureäthylester 689.
— pyvurinsäure 625.
— succinaldoximsäuremethylester 668.
— thiocarbonylacetessigsäureäthylester 763.
— ureidoacrylsäure 625.
— urethan 28.
Dibutylactinsäure 314.
Dibutyl-carbonat 6.
— tartrat 518.
Dibutyronitril 706.
Dibutyrylessigsäureäthylester 760.
Dibutyrylweinsäure-diäthylester 515.
— dibutylester 518.
— diisobutylester 518.
— dimethylester 511.
— dipropylester 517.
Dicapronamidinbiuret 72.
Dicapronitril 723.
Dicapronylweinsäure-diäthylester 515.
— diisobutylester 519.
— dimethylester 512.
— dipropylester 517.
Dicarbäthoxycarbamidsäureäthylester 28.
Dicarbäthoxy-cyanamid 82.
— disulfid 133.
— guanidin 94.
— harnstoff 72.
— oxamidsäureäthylester 28.
— thiodiglykolsäurediamid 259.
— urethan 28.
Dicarboisoamyloxy-carbamidsäureäthylester 30.
— urethan 30.
Dicarbomethoxy-carbamidsäureäthylester 28.
— urethan 28.
Dicarboxyketipinsäure 864.
Dichloracet-aldehydsemicarbazon 101.
— essigsäureäthylester 663.
— essigsäureisoamylester 663.
Dichlor-acetoncyanhydrin 318.
— äthylacetessigsäureäthylester 694.
Dichloräthyliden-diurethan 24.
— harnstoff 60.
— semicarbazid 101.
Dichloralharnstoff 60.
Dichlor-aminoacrylsäure 622.
— bisäthylsulfonmethan 215.
Dichlorbrenztrauben-säure 622.
— säureimid 622.
— säurenitril 623.
Dichlorbrom-brenztraubensäure 624.
— oxopropionsäure 624.
— propanonsäure 624.
Dichlor-butanonsäureäthylester 663.
— butenalamid 728.
— butenalsäure 727.
— butenoximsäure 727.
— carbäthoxyiminopropionsäurenitril 623.
— cyanacetessigsäureäthylester 799.
— diäthylacetessigsäureäthylester 711.
— diäthylcarbonat 8.
— dibromacetessigsäureäthylester 666.
— dibrombutanonsäureäthylester 666.
— dichloracetylacrylsäure 732.
— harnstoff 73.
— hexendionsäure 763.
— hydroxylaminopentenon 731.
— hydroxylaminopentenoxim 732.
Dichlor-iminopropionsäure 622.
— lävulinsäure 676.
— maleinaldehydsäure 727.
— maleinsäureureid 68.
— maleinursäure 68.
— methanolsulfinsäure 17.
Dichlormethyl-acetessigsäureäthylester 681.
— butanonsäureäthylester 681.
— propanolnitril 318.
— propanolsäure 317, 318.
— säureheptanol 351.
Dichlor-milchsäure 286.
— oximinobuttersäuremethylester 668.
Dichloroxo-propionsäure 622.
— propionsäurenitril 623.
— valeriansäureäthylester 671.
Dichloroxy-dichlormethylacetessigsäurenitril 873.
— heptancarbonsäure 351.
— isobuttersäure 317, 318.
— isobuttersäureäthylester 317, 318.
— isobuttersäurenitril 318.
— isobutyronitril 318.
— methansulfinsäure 17.
— propionsäure 286.
Dichlor-pentanonsäure 676.
— propanolsäure 286.
— propanonnitril 623.
— propanonsäure 622.
— propionsäurebrenztraubensäureanhydrid 619.
— propionylessigsäureäthylester 671.
— succinaldoximsäuremethylester 668.
— trichloracetylacrylsäure 733.
Dicyan-acetessigester 836.
— acetessigsäureäthylester 852.
— acetylaceton 827.
— bisacetessigester 862.
— bisacetessigsäure 862.
— cyanessigester 851.
— diamid 91.
— diamidin 89.
— diamidinsulfonsäure 90.
— dimalonsäure 864.
— dipropylsulfid 312.
— disemicarbazid 116.
— imid 82.
— malonäthylestersäure 850.
— malonester 850.
— selenid 227.
— semicarbazid 116.
— succinamid 81.
— sulfid 180.

Di- *siehe auch* *Bis-*

Dicyan-tellurid 228.
— triselenid 226.
Diformalazintetrasulfonsäure 120.
Diformylsemicarbazid 115.
Digitalonsäure 480.
Digitoxonsäure 413.
Digitoxosecarbonsäure 480.
Diglykolamidsäure 241.
Diglykoloylharnstoff 241.
Diglykolsäure 234.
Diglykolsäure-amid 241, 242.
— diäthylester 238.
— diamid 242.
— dichlorid 240.
— dimethylester 236.
Diguanid 93.
Diguanylbiuret 91.
Diheptylacetessigsäureäthylester 725.
Dihydracrylsäure 297.
Dihydro-campherphoron, Isopropylacetylbuttersäure aus 714; Methylisobutyrylbuttersäure aus 716.
— furonsäure 827.
— pulegenon, Isopropylacetylbuttersäure aus 714.
— terpinen, Isopropylacetylvaleriansäure aus 721.
Diimiddicarbonsäure 122.
Diiminoacetylcarboxyadipinsäuretriäthylester 864.
Diiminodiacetyl-adipinsäure 862.
— adipinsäurediäthylester 862.
— carbäthoxyvaleriansäureäthylester 862.
Diiminodicarboxyadipinsäure 864.
Diisoamyl-carbonat 7.
— carboxymethylsulfoniumbromid 249.
— thetin, bromwasserstoffsaures 249.
Diisobutyl-acetaldehydsemicarbazon 106.
— acetessigsäureäthylester 723.
— carbonat 6.
— carboxymethylsulfoniumhydroxyd 249.
— disulfiddicarbonsäure 330.
— disulfiddicarbonsäurediäthylester 330.
— ketonsemicarbazon 106.
— sulfiddicarbonsäure 330.
— sulfondicarbonsäure 330.
— tartrat 518.
— thetin, Base des 249.
Diisobutyrylweinsäurediäthylester 515.
Diisobutyrylweinsäure-diisobutylester 518.
— dimethylester 511.
— dipropylester 517.
Diisonitroso-behensäure 762.
— buttersäure 743.
— buttersäureamid 747.
— capronsäure 751.
— stearinsäure 761.
— valeriansäure 749.
Diisopropyl-ätherdicarbonsäure 314.
— disulfiddicarbonsäure 319.
— disulfiddicarbonsäurediäthylester 320.
— hydracrylsäure 356.
— ketonsemicarbazon 105.
Diisopropyloweinsäure 508.
Diisopropyl-oxybernsteinsäure 508.
— sulfiddicarbonsäure 319.
— sulfondicarbonsäure 319.
— tartrat 517.
Diisovalerylweinsäure-diäthylester 515.
— diisobutylester 518.
— dimethylester 511.
— dipropylester 517.
Dijod-acetylacrylsäure 734.
— bisäthylsulfonmethan 215.
— butenolsäure 376.
— methandisulfonsäure 20.
— oxycrotonsäure 376.
Diketo-äthylpimelinsäure 844.
— behensäure 762.
— bernsteinsäure 830.
— capronsäure 750, 751.
— caprylsäure 755.
— hexylpimelinsäure 847.
— hexylpimelinsäuredimethylester 848.
— isoamylessigsäure 754.
— önanthsäure 753.
— pimelinsäure 837.
— sebacinsäure 844.
— stearinsäure 761, 762.
— valeriansäure 747, 748.
Dilactyl-harnstoff 283.
— säure 279.
Dilactylsäure-diäthylester 281.
— diamid 284.
— dimethylester 280.
Dilävulinsäure 844.
Dimethoxy-bernsteinsäure 508; Ester der 511, 514, 517.
— bernsteinsäurediamid 520.
— buttersäureiminomethyläther 668.
— caprylsäuremethylester 704.
Dimethoxy-diäthylacetessigester 711.
— methylcapronsäure 700.
— pelargonsäuremethylester 712.
Dimethylacetessig-ester 689, 695.
— säure 689, 695; s. auch Propionylpropionsäure.
Dimethylacetessigsäureäthylester 689, 695.
— äthylesterdiäthylmercaptol 696.
— amid 696.
— methylester 695.
— nitril 696.
Dimethylaceton-carbonsäuremethylestercarbonsäurenitril 810.
— dicarbonsäure 810, 811.
Dimethylacetylacetessigsäuremethylester 757.
— methylesteroxim 757.
Dimethylacetyl-adipinsäure 819.
— bernsteinsäurediäthylester 816.
— butandicarbonsäure 820.
— buttersäure 707, 708.
— buttersäureäthylester 708.
— buttersäuremethylester 708.
— capronsäure 720; s. auch Methylacetylönanthsäure.
— capronsäureäthylester 720.
— valeriansäure 713, 716.
Dimethyl-acryloylharnstoff 64.
— acrylsäureureid 64.
— äpfelsäure 452.
Dimethylätherdicarbon-säure 234.
— säureamid 241.
— säurediamid 242.
Dimethylätherglycerinsäureäthylester 393.
— amid 395.
— butylester 394.
— heptylester 394.
— methylester 393.
— octylester 394.
— propylester 393.
Dimethyläthyl-acetaldehydsemicarbazon 104.
— acetessigsäure 709.
— brenztraubensäure 702.
— carbinolglykuronsäure 886.
Dimethyläthylonmethylsäureheptan 723.
— heptansäure 822.
— hexansäure 822.

Di- *siehe auch* *Bis-*

Dimethyläthylonmethylsäure-nonadien 741.
Dimethyl-äthylonpentanonsäureäthylester 759.
— äthylpentandioldisäuren 538.
Dimethyläthylsäure-hexandionsäure 846.
— hexanonsäure 820.
— pentanondisäure 858.
Dimethylbrenztraubensäure 682.
Dimethylbrenztraubensäure-äthylester 683.
— äthylesteroxim 683.
— äthylestersemicarbazon 683.
— amid 683.
— nitril 683.
Dimethylbutandiol-disäure 535.
— säure 402.
Dimethylbutanol-disäure 452.
— nitril 341.
Dimethylbutanolon-olid 753.
— säure 874.
Dimethyl-butanolsäure 340, 341, 342.
— butanonalsäure 753.
Dimethylbutanon-amid 696.
— disäure 803.
— nitril 696.
— säure 695, 697.
Dimethylbutanoxim-amid 696.
— nitril 696.
— säure 695.
Dimethyl-carbäthoxymethylsulfoniumhydroxyd 256.
— carbonat 4.
— carboxyäthylsulfoniumhydroxyd 291, 299.
— carboxymethylsulfoniumhydroxyd 247.
— cyanacetessigsäuremethylester 810.
— decatrienolsäure 392.
— decenolsäure 385.
Dimethyldiacetyl-pimelinsäurediäthylester 848.
— propionsäureäthylester 759.
Dimethyldimethylsäure-heptanolsäure 571.
— nonandion 848.
Dimethyl-disulfiddicarbonsäurediamid 259.
— glycerinsäure 400, 401.
— heptadienondisäure 830.
— heptanal, Semicarbazon des 106.
— heptandiolsäure 404.
Dimethyl-heptandionsäure 759.
— heptanolsäure 355.
— heptanon, Semicarbazon des 106.
— heptanondisäure 817.
— heptanonsäure 713, 715, 716.
— heptenolsäure 384.
— heptenon, Semicarbazon des 108.
— hexandioldisäuren 537.
— hexandiondisäure 839.
— hexandionsäure 757.
— hexanolsäure 351, 352.
— hexanonoximsäuremethylester 757.
— hexanonsäure 707, 708, 709.
— hexenolsäure 383.
— homothetin 291; Base des 291.
— hydracrylsäure 330.
— hydracrylsäurenitril 332.
— isothiuramdisulfid 221.
— itamalsäure 456.
— lävulinsäure 698, 699, 702.
— lävulinsäureäthylester 703; s. auch Mesitonsäureäthylester.
— mesotartrat 530.
— methylenbisthioglykolsäure 250.
Dimethylmethylol-butensäure 381.
— methylsäureheptan 360.
— pentansäure 353.
Dimethylmethylsäure-butanolsäure 458.
— heptandiol 405.
— heptandiolsäure 539.
— heptanol 358.
— heptanolsäure 465, 466.
— heptanon 722.
— heptanonsäure 819.
— heptenon 741.
— hexanon 717.
— hexanondisäure 857.
— hexanonsäure 818.
— nonanol 360.
— nonanon 723.
— pentandiolsäure 538.
— pentanol 354.
— pentanon 711.
— pentanondisäure 857.
— pentanonsäure 815, 816.
— undecatrienon 742.
Dimethyl-nonanolsäure 359.
— nonenon, Semicarbazon des 109.
— octadienal, Semicarbazon des 109.
— octandiolsäure 405.
Dimethyl-octanolsäure 357.
— octanonsäure 718, 719, 720.
— octenal, Semicarbazon des 109.
— octenolnitril 385.
— octenolsäure 384.
— octenonsäure 740.
Dimethylol-butandiolsäure 480.
— harnstoff 59.
— propandisäure 532.
Dimethyloweinsäure 508.
Dimethyloweinsäure-diäthylester 514.
— diamid 520.
— dimethylester 511.
— dipropylester 517.
Dimethyloxal-essigsäure 803.
— glutarsäure 858.
— säure 313.
Dimethyloxymethyl-butancarbonsäure 353.
— heptancarbonsäure 360.
Dimethylpentandiol-disäure 535, 536.
— säure 403.
Dimethylpentanol-disäure 455, 456, 457.
— säure 346, 347.
Dimethylpentanon-amid 701.
— disäure 810, 811.
— nitril 701.
— säure 701, 702.
Dimethyl-pentanoximsäure 702.
— pentenolsäure 381.
— propanalsäure 683.
— propanolnitril 332.
— propanolsäure 330.
— propionylvaleriansäuremethylester 722.
— propiothetin 299.
— racemat 527.
Dimethylsäure-decandiondisäure 867.
— heptandion 844.
— heptandiondisäure 865.
— heptanol 463.
— heptanon 817.
— heptanonsäure 857.
— heptantetrol 586.
— heptantrionsäure 863.
— heptendion 849.
— heptenonsäure 861.
— hexandioldisäure 591, 592.
— hexandion 839.
— hexandiondisäure 864.
— hexanol 460.
— hexanon 815.
— hexanondisäure 863.
— hexanonsäure 856.
— hexendion 849.

Di- siehe auch Bis-

Dimethylsäure-hexenon 828.
— hexenonsäure 860.
— nonadienon 830.
— nonandiondisäure 867.
— nonanondisäure 863.
— octandion 845.
— octandiondisäure 866.
— octantetron 862.
— pentandion 838.
— pentanon 812.
— pentanonsäure 855.
— undecandion 847.
Dimethylselenid-biscarbonsäureamid 260.
— dicarbonsäure 260.
Dimethylsulfiddicarbon-säure 253.
— säureamid 259.
— säurediäthylester 257.
— säurediamid 259.
— säuredichlorid 257.
Dimethylsulfon-carbonsäure 247.
— dicarbonsäure 253.
— dicarbonsäurediäthylester 257.
— dicarbonsäurediamid 259.
Dimethyl-tartrat 510, 521.
— thetin 247; Base des 247.
— thetindicarbonsäure 254.
— traubensäure 535.
— triacetsäuremethylester 757.
— weinsäure 535.
Dimolybdänylschleimsäure, Salze der 584.
Dinitro-äthylisobutylketonsemicarbazon 104.
— biuret 126.
— traubensäure 527.
Dinitrowein-säure 509.
— säurediäthylester 516.
— säuredimethylester 512.
Dioctyl-acetessigsäureäthylester 725.
— tartrat 519.
Diönanthotriureid 60.
Diönanthoylweinsäuredipropylester 517.
Diönanthylidentriharnstoff 60.
Dioxal-bernsteinsäure 864.
— glutarsäure 865.
Dioximino-äthylendicyanid 834.
— äthylpimelinsäure 844.
— behensäure 762.
— bernsteinsäuren 832, 833.
— bernsteinsäurediäthylester 833, 834.
— bernsteinsäuredinitril 834.
— buttersäure 743.
Dioximino-buttersäureäthylester 745.
— buttersäureamid 747.
— capronsäure 751.
— hexylpimelinsäure 847.
— methylpimelinsäure 839.
— pimelinsäure 837.
— pimelinsäurediäthylester 838.
— propionsäuren 742.
— sebacinsäure 845.
— sebacinsäurediäthylester 845.
— sebacinsäuredimethylester 845.
— stearinsäure 761.
— valeriansäure 749.
Dioxo-acetylcarboxyadipinsäure 863.
— adipinsäure 834.
Dioxoäthan-carbonsäure 742.
— dicarbonsäure 830.
Dioxoäthyl-heptancarbonsäure 761.
— heptandicarbonsäure 847.
— hexandicarbonsäure 846.
— pentancarbonsäure 758.
— pentandicarbonsäure 844.
— pentantetracarbonsäure 867.
— pimelinsäure 844.
— pimelinsäuredimethylester 844.
Dioxo-azelainsäure 843.
— behensäure 762.
Dioxobernstein-säure 830.
— säurediäthylester 833.
Dioxobutan-carbonsäure 747, 748, 749.
— dicarbonsäure 834, 836.
— tetracarbonsäure 864.
Dioxobuttersäure-äthylester 743.
— isobutylester 747.
— methylester 743.
Dioxo-butylencarbonsäure 762.
— capronsäure 750, 751.
— caprylsäure 755.
— diäthylnonandicarbonsäure 848.
Dioxodicarboxy-adipinsäure 864.
— korksäuretetraäthylester 866.
— pimelinsäure 865.
Dioxodicyan-adipinsäurediäthylester 865.
— adipinsäuredimethylester 865.
— korksäurediäthylester 866.
Dioxodimethyladipinsäure 839.
Dioxodimethyl-hexancarbonsäure 759.
— nonandicarbonsäure 848.
— önanthsäure 759.
Dioxo-dioximinotetramethylkorksäuredimethylester 862.
— glutarsäurediäthylesteroxim 834.
— heneikosancarbonsäure 762.
— heptadecancarbonsäure 761, 762.
— heptancarbonsäure 755, 756.
— heptandicarbonsäure 843, 844.
— heptantetracarbonsäure 867.
— heptylendicarbonsäure 849.
— hexancarbonsäure 753, 754.
— hexandicarbonsäure 838, 839.
— hexantetracarbonsäure 866.
— hexylendicarbonsäure 849.
Dioxohexyl-heptandicarbonsäure 848.
— heptantetracarbonsäure 869.
— pentandicarbonsäure 847.
— pentantetracarbonsäure 868.
Dioxoisoamylessigsäure 754.
Dioxoisobutylheptan-dicarbonsäure 848.
— tetracarbonsäure 868.
Dioxoisopropylheptan-dicarbonsäure 847.
— tetracarbonsäure 868.
Dioxoisopropylidenhexancarbonsäureäthylester 765.
Dioxomethyl-butancarbonsäure 753.
— heptancarbonsäure 758, 759.
— heptandicarbonsäure 846.
— heptantetracarbonsäure 868.
— hexancarbonsäure 757.
— nonancarbonsäure 761.
— octancarbonsäure 760.
— octandicarbonsäure 846.
— octylencarbonsäure 765.
Dioxomethyloximino-capronsäure 824.
— capronsäureäthylester 824.
— önanthsäure 826.
— önanthsäureäthylester 826.
Dioxomethylpentan-carbonsäure 754, 755.
— dicarbonsäure 838.

Di- siehe auch Bis-

Dioxomethylpentantetracarbonsäure 866.
Dioxomethylpimelin-säure 838.
— säuredimethylester 839.
Dioxononancarbonsäure 759, 760.
Dioxooctan-bissemicarbazon 112.
— carbonsäure 758.
— dicarbonsäure 844, 845.
— tetracarbonsäure 867.
Dioxoönanthsäure 753.
Dioxopentan-carbonsäure 750, 751.
— dicarbonsäure 837, 838.
— semicarbazon 111.
— tetracarbonsäure 865.
Dioxo-pimelinsäure 837.
— pimelinsäurediäthylester 838.
— pimelinsäuredimethylester 838.
— propancarbonsäure 743.
— propandicarbonsäure 834.
— propionsäure 742.
— sebacinsäure 844.
— sebacinsäurediäthylester 845.
— sebacinsäuredimethylester 845.
— stearinsäure 761, 762.
— undecandicarbonsäure 847.
— valeriansäure 747, 748, 749.
Dioxy-acetessigsäure 882.
— acetylisobuttersäure, Lacton der 753.
— acrylsäure 869.
— adipinsäuren 533, 534.
— äthancarbonsäure 392.
— äthandicarbonsäuren 481, 531.
— äthantricarbonsäure 586.
— äthoxybuttersäure 412.
— äthylbuttersäure 402.
— äthylencarbonsäure 869.
— äthylendicarbonsäuren 540, 882.
— äthylglutarsäure, Dilacton der 809.
— behenolsäure 762.
— behensäure 410.
— bernsteinsäuren 481; Ester der 509, 510, 512, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 527, 530.
— biuret 96.
— brenzweinsäure 532.
— butancarbonsäure 400, 401.
— butandicarbonsäuren 533, 534, 535.
Dioxy-butantetracarbonsäure 591, 592.
— buttersäure 398, 399.
— butylglutarsäure, Dilacton der 816.
— capronsäure 401.
— decancarbonsäure 405.
— diäthylätherdicarbonsäure 614.
— diäthylsulfiddicarbonsäure 626.
— dicarboxyadipinsäure 591, 592.
Dioxydihydro-asellinsäure 406.
— citronellsäure 405.
— gadoleinsäure 410.
— hypogäasäure 406.
— lycopodiumölsäure 406.
— petroselinsäure 406.
Dioxydimethyl-acetessigsäure, Lacton der 753.
— adipinsäuren 537.
— äthylglutarsäuren 538.
— äthylglutarsäuredinitril 539.
— glutarsäure 535, 536.
— heptancarbonsäure 405.
— pimelinsäure, Dilacton der 817.
— propancarbonsäure 402.
Dioxydioxo-adipinsäure 887, 888.
— butandicarbonsäure 887, 888.
Dioxy-fumarsäure 541, 882.
— gadinsäure 410.
— glutarsäure 531.
— guanidin 97.
— heneikosancarbonsäure 410.
— heptadecancarbonsäure 406, 408, 409.
— heptancarbonsäure 404.
— isobuttersäure 399.
— isobutylglutarsäure, Dilacton der 817.
— isocapronsäure 402.
— isopropylbernsteinsäure 536.
— korksäure 536.
— maleinsäure 540, 882.
— malonsäure 766.
Dioxymalonsäure-äthylesterguanidid 773.
— amid 772.
— diäthylester 769.
— diamid 773.
— dimethylester 768.
Dioxymethandicarbonsäure 766.
Dioxymethyläthylglutarsäure 537.
Dioxymethyl-butancarbonsäure 402, 403.
— buttersäure 400.
— capronsäure 403.
— heptancarbonsäure 404.
— hexancarbonsäure 403, 404.
— isopropyladipinsäure 539.
— pentancarbonsäure 403.
— propancarbonsäure 401.
— propylglutarsäure 538.
— valeriansäure 402.
Dioxy-oxopropancarbonsäure 882.
— palmitinsäure 405.
— pentancarbonsäure 401, 402.
— pimelinsäure, Dilacton der 805.
— pivalinsäure 401.
— propancarbonsäure 398, 399.
— propandicarbonsäure 531, 532.
— propantricarbonsäure 587.
— propionsäure 392.
— propylmalonsäure 534.
— schleimsäure 887.
— sebacinsäure 539.
— stearinsäure 406, 407, 408, 409.
Dioxystearinsäure-äthylester 407, 408, 410.
— methylester 407, 410.
Dioxytaririnsäure 761.
Dioxytetramethyl-adipinsäure 540.
— azelainsäure, Dilacton der 823.
— korksäure 540.
— pimelinsäure, Dilactam der 822; Dilacton der 821.
Dioxytrimethyl-capronsäurenitril 404.
— glutarsäure 538.
— pentancarbonsäure 404.
— valeriansäure 404.
Dioxy-valeriansäure 400.
— weinsäure 830.
Dipropionitril 688.
Dipropionyl-butanbissemicarbazon 112.
— essigsäureäthylester 756.
— glycerinsäuremethylester 393.
— guanidin 88.
Dipropionylweinsäure-diäthylester 515.
— dibutylester 518.
— diisobutylester 518
— dimethylester 511.
— dipropylester 517.

Di- siehe auch Bis-

Dipropyl-acetaldehydsemicarbazon 105.
— acetessigsäure 721.
— acetylharnstoff 64.
— ätherdicarbonsäure 303.
— carbonat 6.
— carboxymethylsulfoniumhydroxyd 249.
— cyanacetylharnstoff 68.
Dipropyldisulfiddicarbonsäure 306, 312.
— säurediäthylester 307.
— säurediamid 312.
Dipropyl-glykolsäure 350.
— hydracrylsäure 355.
— ketoncyanhydrin 351.
— ketonsemicarbazon 104.
Dipropylmalonsäure-amidureid 68.
— ureid 68.
— ureidnitril 68.
Dipropylmalonur-säure 68.
— säureamid 68.
— säurenitril 68.
Dipropylmalonyl-biscarbamidsäureäthylester 27.
— diurethan 27.
Dipropyloxycaprylsäurepropylester 704.
Dipropylsulfiddicarbon-säure 306, 312.
— säurediamid 312.
Dipropyl-sulfondicarbonsäure 306, 312.
— tartrat 516.
— thetin, Base des 249.
Dipyrotartraceton 508.
Diricinelaidin 389.
Diselen-diglykoloyldiharnstoff 261.
— diglykolsäurediureid 261.
Diselenokohlensäureäthylester 228.
Disulfidbernsteinsäure 439.
Ditartrylsäure 507.
Dithio-allophansäureäthylester 192.
— bismalonsäurediäthylester 416.
Dithiocarbäthoxy-glykolsäure 234.
— thioglykolsäure 252.
— thioglykolsäureamid 259.
Dithiocarbamidsäure 216.
Dithiocarbamidsäure-äthylester 218.
— allylester 219.
— heptylester 219.
— isoamylester 218.
— isopropylester 218.
— methylester 217.
— propylester 218.
Dithiocarbazinsäure 221.
Dithio-carboxyglykolsäure 234.
— carboxythioglykolsäure 252.
— cyansäure 216.
— dibrenzweinsäure 446.
— dibuttersäure 306, 312.
Dithiodibuttersäure-diäthylester 307.
— diamid 312.
Dithio-dicarbäthoxyketipinsäurediäthylester 864.
— diglykolsäure 254.
Dithiodiglykolsäure-diäthylester 257.
— diamid 259.
— dimethylester 255.
Dithiodihydracryl-säure 301.
— säurediäthylester 301.
Dithiodiisobutter-säure 319.
— säurediäthylester 320.
Dithiodiisovalerian-säure 330.
— säurediäthylester 330.
Dithiodilactyl-säure 292, 295.
— säurediäthylester 294.
Dithio-harnstoffdichlorid 194.
— kohlensäure 197.
Dithiokohlensäure-äthylacetolester 213.
— äthylallylester 212.
— äthylamylester 212.
— äthylester 209.
— äthylesteramid 218.
— äthylesterchlorid 214.
— äthylisobutylester 211.
— äthylpropylester 211.
— allylester 212.
— allylesteramid 219.
— amid 216.
— anhydrid 197.
— biscarboxyäthylester 300.
— cetylester 212.
— cyanamid 216.
— diäthylester 210, 211.
— diäthylesteracetylimid 220.
— diäthylestercyanimid 220.
— diäthylesterimid 220.
— diallylester 213.
— diisoamylester 212.
— diisoamylesteracetylimid 221.
— diisobutylester 211.
— dimethylester 208, 209.
— dimethylesteracetylimid 220.
— dimethylestercyanimid 220.
— dimethylesterimid 220.
— dimethylesterureid 220.
— glycerinester 213.
— heptylesteramid 219.
— hydrazid 221.
Dithiokohlensäure-isoamylester 212.
— isoamylesteramid 218.
— isobutylester 211.
— isobutylisoamylester 212.
— isopropylesteramid 218.
— methyläthylester 210.
— methylallylester 212.
— methylester 208.
— methylesteramid 217.
— methylisoamylester 212.
— methylpropylester 211.
— propylester 211.
— propylesteramid 218.
— thioureid 217.
— trichlormethylesterchlorid 215.
Dithio-orthokohlensäurediäthylesterdibromid 215.
— oxalyldimalonsäuretetraäthylester 864.
— urethan 218.
Diundecylensäure 359.
Diureido-essigsäure 599.
— essigsäureäthylester 602.
— malonsäure 767.
— propionsäure 615.
— propionsäureäthylester 617.
Diurethano-essigsäure 598.
— essigsäureäthylester 601.
— essigsäureamid 604.
— propionsäure 614.
— propionsäureäthylester 617.
Divaleryltraubensäurediamylester 528.
Divalerylweinsäure-diäthylester 515.
— diamylester 519; s. auch Divaleryltraubensäurediamylester.
— dibutylester 518.
— diisobutylester 518.
— dimethylester 511.
— dipropylester 517.
Dixanthogen 214.
Dodecanolsäure 360.
Dodecanonsäure 723.
Dokosan-diolsäure 410, 411.
— dionsäure 762.
— dioximsäure 762.
Dokosanolonsäure 876.
Dokosanolsäure 368.
Dokosanon-oximsäure 762.
— säure 726.

E.

Eikosanoctolsäure 591.
Eikosanolsäure 367.
Erythronsäure 411, 412.

Di- siehe auch Bis-

Essigsäure-äthylxanthogensäureanhydrid 213.
— thioureid 191.
Ester (Definition) 2.

F.

Fleischmilchsäure 261.
Formaldehydcyanhydrin 242.
Formaldoxim-azoameisensäureamid 122.
— hydrazoameisensäureamid 115.
Formureid 61.
Formurol 563.
Formyl- s. auch Aldehydo- und Methylal-.
Formylacetessigsäure-äthylester 749.
— methylester 749.
Formyl-acetonbissemicarbazon 110.
— acetonitril 628.
— acrylsäure 727.
— aminoguanidin 120.
— bernsteinsäure 794.
— brenzweinsäurediäthylester 804.
— caprylsäure 712.
— carbamidsäureäthylester 26.
Formylcyanessigsäure-äthylester 788.
— isoamylester 788.
— methylester 788.
Formylessigsäure 626.
Formylessigsäure-äthylester 627.
— äthylesteroxim 627.
— äthylestersemicarbazon 628.
— amid 628.
— isoamylester 628.
— methylester 627.
Formylglutaconsäure-diäthylester 826.
— dimethylester 825.
Formyl-glykolsäurenitril 243.
— glyoxylsäure 742.
— harnstoff 61.
— isobuttersäure 682, 683.
— isobuttersäurenitril 684.
— isovaleriansäurenitril 697.
— malonsäure 786.
Formylmalonsäure-äthylesternitril 788.
— isoamylesternitril 788.
— methylesternitril 788.
Formyl-malonursäure 67.
— malursäure 435.
— oxalursäure 65.
— oxyacetonitril 243.
— propionsäure 667, 668.
Formylpropionsäure-äthylester 669.
— äthylesteroxim 669.
Formyl-racemursäure 528.
— succinursäure 67.
— succinursäuremethylester 67.
— thiosemicarbazid 196.
— urethan 26.
Fructoheptonsäure 575.
Fructosecyanhydrin 575.
Fucohexonsäure 551.
Fuconsäure 477.
Fulminursäureäthyläther 776.
Furonsäure 826.

G.

Gärung, Milchsäure- 268, 271.
Gärungsmilchsäure 268.
Galahepton-säure 574, 575.
— säureamid 575.
Galaktonsäuren 549, 550.
Galaktonsäure-amid 550.
— amidmonochlorhydrin 478.
Galaktose-guanylhydrazon 119.
— semicarbazon 115.
— thiosemicarbazon 196.
— ureid 61.
Galaktosidoglykonsäure 545.
Gala-octonsäure 588.
— pentaoxypimelinsäure 589, 590.
Genfer Namen (der acycl. Oxycarbonsäuren) 1, 2.
Geronsäure 713.
Geronsäureäthylester 714.
Glaukophansäure 879.
Gluc- s. auch Glyk-.
Gluconsäuren 542, 545, 546.
Glucuronsäure 884.
Glutaconylglutaconsäure 861.
Glutaraldehydsäure 678.
Glutaryldimalonsäuretetraäthylester 867.
Glycerin-dirhodanhydrin 179.
— diricinelaidin 389.
— säure 392, 395.
Glycerinsäure-äthylester 393, 397.
— amid 394, 397.
— amylester 394, 397.
— anhydrid 397.
— butylester 394.
— dinitrat 397.
— heptylester 394.
— isobutylester 394, 397.
— isopropylester 393.
— methylester 392, 397.
— octylester 394.
— propylester 393, 397.
Glycerin-trirhodanhydrin 179.
— triricinolein 388.
Glycerinxanthogensäure 213.
Glykogensäure 542.
Glykoheptonsäure 572, 573.
Glykol-bisthiocarbamat 140.
— hydroxamsäure 243.
Glykoloyl-cyanamid 241.
— glykolsäure 239.
— glykolsäureäthylester 240.
— thiocyanat 260.
Glykolsäure 228.
Glykolsäure-äthylester 236.
— amid 240.
— amylester 239.
— anhydrid 239.
— azid 244.
— chlorid 240.
— hydrazid 243.
— iminohydrin 240.
— isoamid, dimolekulares 240.
— methylester 236.
— nitrat 235.
— nitril 242.
— propylester 239.
— thiosulfat 235.
Glykononononsäure 591.
Glykonsäuren 542, 545, 546.
Glyko-octonsäure 588.
— pentaoxypimelinsäure 589.
— saccharinsäure 478.
Glykose-guanylhydrazon 119.
— semicarbazon 115.
— thiosemicarbazon 196.
— ureid 60.
Glykosidoglykonsäure 544.
Glykuronsäure 884.
Glykuronsäurecarbaminylimid 887.
Glyoxal-bisguanylhydrazon 118.
— bissemicarbazon 109.
— bisthiosemicarbazon 196.
— carbonsäure 742.
Glyoximcarbonsäuren 742.
Glyoxyl-isobuttersäure 753.
— malonsäure 834.
— propionsäure 749.
— säure 594.
— säureäthylester 601.
Glyoxylsäureäthylester-äthylalkoholat 601.
— diäthylacetal 601.
— oxim 602.
— semicarbazon 602.
Glyoxylsäure-amid 603.
— diäthylacetal 598.
— diisobutylacetal 598.
— guanylhydrazon 600.
— isobutylester 602.
— isobutylesteroxim 602.
— isobutylestersemicarbazon 603.
— methylester 600.
— methylesterguanylhydrazon 601.

Glyoxylsäure-methylester-oxim 601.
— nitriloximacetat 605.
— oxim 599.
— oximamidoxim 606.
— semicarbazon 600.
— ureid 603.
Guanidin 82.
Guanidincarbonsäure-äthylester 89.
— amid 89.
— amidin 93.
— azid 130.
— hydrazid 100.
— nitril 91.
Guanidindicarbonsäurediäthylester 94.
Guanidinium-chlorid 86.
— rhodanid 169.
Guanidino-ameisensäureäthylester 89.
— ameisensäurehydrazid 100.
— essigsäure, dimolekulare 91.
— methylacrylsäure 669.
Guanidoniumchlorid 86.
Guanolin 89.
Guanyl-azid 130.
— guanidin 93.
— harnstoff 89.
— harnstoffsulfonsäure 90.
— hydrazin 117.
— hydrazone 117.
— thioharnstoff 191.
— thiohydracrylsäure 299.
Gulonsäuren 546.

H.

Harnstoff 42.
Harnstoff-azocyanid 127.
— chlorid 31.
Hedonal 29.
Hept- s. auch Önanth-.
Heptachlor-bromhexanonsäure 686.
— hexenonsäure 735.
Hepta-decanolsäure 364.
— decanondisäure 823.
— diendiolondisäure 887.
— dienondisäure 829.
Heptan-diondisäure 837.
— dionsäure 753.
— dioximdisäure 837.
— hexolsäuren 572.
Heptanol-amid 343.
— disäure 453, 454.
— ondisäure 883.
— säure 342, 343.
Heptanon-amidsäure 806.
— disäure 804.
— säure 697, 698.
Heptan-oximdisäure 804, 805.
— pentoldisäuren 589.
Heptan-pentolsäuren 550.
— tetrolsäure 480.
— triondisäure 859.
— trionsäure 826.
Heptaoxy-caprylsäuren 588.
— heptancarbonsäuren 588.
— octancarbonsäure 588.
— pelargonsäure 588.
Heptenoldiondisäure 887.
Heptenondisäure 826.
Heptyl-acetessigsäureäthylester 722.
— hydracrylsäure 357.
— rhodanid 177.
Hexachlor-hexenonsäure 735.
— lävulinsäureamid 676.
— methylhexenonsäure 738.
— pentanonamid 676.
Hexa-decanolsäure 362.
— decanonsäure 724.
— decantriolsäure 414.
— dienoldisäure 472, 824.
Hexan-dioldiondisäure 887, 888.
— dioldisäuren 533, 534.
— diolsäure 401.
— diondisäure 834.
— dionsäure 750, 751.
— dioximsäure 751.
— hexoldisäure 887.
Hexanol-disäure 448.
— säure 332, 333, 334.
Hexanon-amid 686.
— disäure 799, 800.
— nitrilsäure 800.
— oximsäure 751.
— oximsäureäthylester 750.
— säure 684, 685.
Hexanoxim-disäure 799.
— disäurediäthylester 799.
— nitrilsäureäthylester 799.
— säure 685.
Hexan-pentolsäuren 542.
— tetroldisäuren 576.
— tetrolonsäure 883, 884.
— tetrolsäuren 476, 477. 478.
— trioldisäuren 554.
— triolsäure 413.
— trionsäure 824.
Hexaoxy-adipinsäure 887.
— butandicarbonsäure 887.
— heptadecancarbonsäure 576.
— heptancarbonsäure 575.
— hexancarbonsäuren 572, 575.
— önanthsäuren 572.
— stearinsäure 576.
Hexenol-disäure 471.
— säure 379.
Hexenon-disäure 824.
— säure 735.
Hexerinsäure 402.
Hexinon, Semicarbazon des 109.
Hexonsäuren (Definition) 2.
Hexonsäuren, normale 542.
Hexyl-acetessigsäure 718, 720.
— acroleinsemicarbazon 108.
Hexylidensemicarbazid 103.
Hexyl-itamalsäure 466.
— itaweinsäure 540.
— pyrrolcaprylsäure 762.
— rhodanid 177.
Homoallantoin-säure 615.
— säureäthylester 617.
Homo-lävulinsäure 684.
— pilomalsäure 460.
Hydracryl-aldehydsemicarbazon 113.
— säure 295.
— säureäthylester 297.
— säurenitril 298.
Hydrazin-bisthiocarbonsäureamid 196.
— carbonsäure 98.
Hydrazincarbonsäure-äthylester 98.
— amid 98.
— amidcarbonsäureamidoxim 120.
— amidin 117.
— amidthiocarbonsäureamid 196.
— hydrazid 121.
Hydrazindicarbonsäure-amidhydrazid 121.
— diäthylester 98.
— diamid 116.
— diamidin 120.
Hydrazindithiocarbonsäure 221.
Hydrazinoameisensäure 98.
Hydrazinthiocarbonsäureamid 195.
Hydrazo-ameisensäurediäthylester 98.
— dicarbonamid 116.
— dicarbonamidin 120.
— dicarbonamidmonoxim 120.
— formamid 116.
— methylenmalonsäuretetraäthylester 787.
Hydro-bromoxycitraconsäure 446.
— chelidonsäure 804.
Hydrochelidonsäure-äthylester 805.
— amid 806.
— anhydrid 805.
— diäthylester 806.
— diäthylesteroxim 806.
— diimid 806.
— dimethylester 805.
— dimethylesteroxim 805.
— imid 806.
— oxim 805.
Hydrochloroxycitraconsäure 446.

Hydroxylamin-buttersäure 304.
— essigsäure 235.
— isobuttersäure 315.
— propionsäure 280.
Hydroxylharnstoff 95.
Hydroxymercuri-chloressigsäure 600.
— nitroessigsäureäthylester 602.

I.

Idonsäuren 548.
Idozuckersäuren 581.
Imidokohlensäure-diäthylester 37.
— dimethylester 37.
Iminoacetylbernsteinsäureäthylester-amid 836.
— nitril 836.
Iminoacetylcyanpropionsäureäthylester 836.
Iminoäthyl-buttersäureäthylester 693.
— buttersäuremethylester 691.
— capronsäurenitril 706.
Iminoäthylcyanglutarsäure-äthylester 856.
— diäthylester 856.
Imino-äthylendicarbonsäuredinitril 824.
— äthylmercaptoacetessigsäureäthylester 871.
Iminobernsteinsäure-äthylester 780.
— diäthylester 784.
Iminobis-carbhydroxamsäure 96.
— tartronsäurediäthylester 771.
Iminobuttersäure-äthylester 654.
— isoamylester 659.
— methylester 632.
Imino-butylbuttersäureamid 706.
— butyronitril 660.
— carbäthoxyäthandicarbonsäure 849.
— carboxycyanadipinsäureäthylester 863.
— chloracetylbuttersäureäthylester 753.
— cyanadipinsäureäthylester 854.
Iminocyanäthandicarbonsäure-äthylester 850.
— diäthylester 850.
Iminocyan-butantricarbonsäureäthylester 863.
— buttersäureäthylester 798.
Iminocyan-buttersäuremethylester 796.
— capronsäureäthylester 807.
Iminocyanglutarsäure-äthylester 851.
— äthylesteramid 852.
— diäthylester 852.
Iminocyanmethyl-acetessigsäureäthylester 836.
— acetylaceton 827.
— malonsäureäthylester 850.
— malonsäurediäthylester 850.
Iminocyanvaleriansäureäthylester 800.
Iminodiameisensäure-dihydrazid 101.
— dimethylester 21.
Iminodicarbonsäure-diäthylester 27.
— dihydrazid 101.
— methyläthylester 27.
Imino-dicyanpropionsäureäthylester 851.
— dimethylcyanglutarsäurediäthylester 857.
— glutarsäurediäthylester 793.
— isoamylbuttersäureäthylester 715.
— isobutylbuttersäureäthylester 707.
— isovaleriansäureäthylester 683.
— malonsäurediamid 773.
Iminomethyl-acetessigsäureäthylester 750.
— acetessigsäuremethylester 749.
— bernsteinsäureäthylesternitril 794.
— buttersäureäthylester 680.
— buttersäuremethylester 679.
— buttersäurenitril 681.
Iminomethylcyan-essigsäureäthylester 788.
— essigsäuremethylester 788.
— glutarsäureäthylester 855.
— glutarsäurediäthylester 855.
— valeriansäureäthylester 811.
Imino-*methylenbisiminob*ernsteinsäurediäthylester 784.
— methylglutaconsäuredimethylester 826.
Iminomethylmalonsäure-äthylesternitril 788.
— diäthylester 787.
— isoamylesternitril 788.
— methylesternitril 788.
— propylesternitril 788.
Iminomethylvaleriansäure-äthylester 687.
— methylester 686.
— nitril 688.
Imino-oximinocyanbuttersäureäthylester 834.
— propylbuttersäureäthylester 700.
— thiocarbamidsäuremethylester 192.
Iminotrimethylcyan-buttersäureäthylester 815.
— glutarsäurediäthylester 858.
Ipomoea purpurea, Oxycarbonsäure $C_{12}H_{24}O_3$ aus 361.
Ipurol-säure 405.
— säuremethylester 405.
Isoäpfelsäure 440, 441.
Isoamylacetessigsäure-äthylester 715.
— amid 715.
Isoamyläther-glykolsäure 233.
— glykolsäureäthylester 237.
— glykolsäurenitril 243.
— hydracrylsäure 297.
— hydracrylsäureisoamylester 298.
— nitroessigsäureamid 605.
Isoamylglycerinsäure 403.
Isoamyliden-acetessigsäureäthylester 740.
— bisacetessigsäurediäthylester 848.
— bisacetondicarbonsäuretetraäthylester 868.
— bisthiocarbamidsäureäthylester 138.
— diurethan 25.
Isoamylisothioharnstoff 193.
Isoamyloxy-acetonitril 243.
— buttersäure 311.
— buttersäurenitril 312.
— butyronitril 312.
— essigsäure 233.
— essigsäureäthylester 237.
— methylthiocarbimid 173.
— propionsäure 297.
— propionsäureisoamylester 298.
Isoamyl-rhodanid 177.
— tartrat 519.
Isoamylthio-ameisensäureamidbromid 140.
— essigsäureäthylester 256.
— glykolsäureäthylester 256.
— isocrotonsäure 375.
— kohlensäurechlorid 134.
— kohlensäuredisulfid 214.
Isoamylxanthogen-säure 212.
— säureisoamylester 212.
Isobenzoyldipropionitril 688.
Isobutyl- s. auch Methopropyl-.

Isobutyl-acetessigsäure 707.
— acetessigsäureamid 707.
— acetylbernsteinsäure 819.
— acroleinsemicarbazon 108.
Isobutyläther-äpfelsäure 429, 437.
— glykolsäure 233.
— glykolsäureamid 241.
— glykolsäurenitril 243.
— milchsäurenitril 285.
Isobutyl-brenztraubensäure 699.
— brenztraubensäureäthylester 699.
— glycerinsäure 403.
— hydracrylsäure 344.
Isobutyliden-acetessigsäureäthylester 739.
— bisacetessigsäurediäthylester 847.
— bisacetondicarbonsäuretetraäthylester 868.
— lävulinsäure 739.
— semicarbazid 103.
Isobutyl-isothioharnstoff 193.
— itamalsäure 463.
— lävulinsäure 714.
— lävulinsäureäthylester 715.
Isobutyloxy-acetamid 241.
— acetonitril 243.
— bernsteinsäure 429, 437.
— crotonsäureäthylester 373.
— crotonsäureisobutylester 375.
— crotonsäuremethylester 372.
— crotonsäurepropylester 374.
— cyancrotonsäureäthylester 471.
— essigsäure 233.
— isobuttersäure 314.
— propionsäurenitril 285.
— thioessigsäureamid 260.
Isobutyl-propionylpropionsäuremethylester 722.
— rhodanid 177.
— tartronsäure 457.
— thiokohlensäuredisulfid 214.
— trithiokohlensäure 224.
— xanthogensäure 211.
Isobutylxanthogensäure-äthylester 211.
— isoamylester 212.
— isobutylester 211.
Isobutyraldehyd-cyanhydrin 329.
— semicarbazon 103.
Isobutyraldolcyanhydrin 404.
Isobutyryl-acetessigsäureäthylester 374, 757.
— äpfelsäurediäthylester 432.
— äpfelsäuredimethylester 430.
Isobutyryl-ameisensäure 682.
— ameisensäureamid 683.
— brenztraubensäure 754.
— butyrylessigsäuremethylester 379.
— cyanessigsäureäthylester 811.
— cyanessigsäuremethylester 811.
— cyanid 683; dimolekulares 453.
— cyanpropionsäureäthylester 815.
— essigsäure 689.
— glutarsäure 817.
— glykolsäureäthylester 237.
— malonsäure 811.
Isobutyryloxy-äthylcrotonsäuremethylester 379.
— bernsteinsäurediäthylester 432.
— bernsteinsäuredimethylester 430.
— crotonsäureäthylester 374.
— essigsäureäthylester 237.
Isobutyryloxyisopropylmalonsäure-diamid 453.
— dinitril 453.
Isobutyryl-semicarbazid 116.
— thiocarbimid 174.
Isocamphoransäure 571.
Isocapronyl-acetessigsäureäthylester 760.
— isobuttersäureäthylester 722.
— isocapronsäureimidnitril 723.
— propionsäureäthylester 715.
Iso-chloroxybuttersäure 306.
— citronensäure 555.
— cyansäure 31.
— cyantetrabromid 120.
— diketocamphersäure 846.
Isodioxy-behensäure 410.
— capronsäure 402.
— dimethyladipinsäure 537.
Iso-dulcitcarbonsäure 550.
— dulcitonsäure 476.
— erucasäure, Dokosandiolsäure aus 411.
— geronsäure 716.
— hexerinsäure 402.
— hydroxylharnstoff 95.
— ketocamphersäure 820.
— linusinsäure 576.
Isonitroso- s. auch Oximino-.
Isonitroso-acetamid 604.
— acetamidoxim 606.
— acetessigester 744.
— acetessigsäureäthylester 744.
— acetonsemicarbazon 110.
— acetylacetonsemicarbazon 112.
Isonitroso-bernsteinsäuren 779.
— bernsteinsäureäthylester 780.
— bernsteinsäurediäthylester 784.
— buttersäure 629, 631.
— buttersäureäthylester 630.
— buttersäureamid 630.
— buttersäuremethylester 629.
— butyrylessigsäureäthylester 750.
Isonitrosocyan-acetamid 776.
— acethydroxamsäure 776.
— acetylharnstoff 776.
— acetylurethan 776.
— buttersäure 789.
— essigsäure 774.
Isonitrosocyanessigsäure-äthylester 775.
— methylester 774.
— propylester 775.
Isonitroso-essigsäure 599.
— essigsäureäthylester 602.
— essigsäureisobutylester 602.
— essigsäuremethylester 601.
— glutaconsäurediäthylester 824.
— glutarsäure 789, 790.
— isobutylessigsäure 690.
— isovaleriansäure 682.
— lävulinsäure 748.
Isonitrosomalon-hydroxamsäure 776.
— hydroxamsäureamidoxim 777.
— hydroxamsäurenitril 776.
— säure 767.
Isonitrosomalonsäure-äthylesternitril 775.
— amid 772.
— amidoxim 777.
— diäthylester 771.
— diamid 773.
— dimethylester 769.
— methylesternitril 774.
— nitril 774.
Isonitroso-malonyldiurethan 774.
— propionsäure 615, 626.
— propionsäureäthylester 617.
— propionsäuremethylester 616.
— säuren (Nomenklatur) 593.
— valeriansäure 670, 674.
Isooxy-camphersäure 820.
— harnstoff 95.
Isopropyl- s. auch Metho-äthyl-.
Isopropylacetessigsäure 702.
Isopropylacetylbernsteinsäurediäthylester 818.

Isopropylacetyl-buttersäure 714, 717; s. auch Oxoisoamylbuttersäure und Äthylisopropylacetessigsäure.
— buttersäureäthylester 717; s. auch Isoamylacetessigsäureäthylester.
— carboxyglutarsäuretriäthylester 859.
— valeriansäure 720, 721, 722.
— valeriansäureäthylester 721.
— valeriansäurenitril 721.
Isopropyläpfelsäure 456.
Isopropyläther-äpfelsäure 428.
— äpfelsäurediisopropylester 433.
— milchsäure 278.
— milchsäureisopropylester 282.
Isopropyl-glycerinsäure 402, 403.
— hydracrylsäure 342.
Isopropyliden-acetessigsäureäthylester 738.
— aminobiuret 102.
— bisoxyisobuttersäure 314.
— semicarbazid 101.
— semicarbazidcarbonsäureamidin 102.
— thiosemicarbazid 195.
Isopropyl-isoamylketonsemicarbazon 106.
— isobutylglycerinsäure 405.
— isobutylhydracrylsäure 358.
— isopropenylketonsemicarbazon 108.
— itamalsäure 460.
— lävulinsäure 706, 709.
— oxybernsteinsäure 428.
— oxybernsteinsäurediisopropylester 433.
— oxypropionsäure 278.
— oxypropionsäureisopropylester 282.
— propionylessigsäureäthylester 707.
— rhodanid 177.
— tartronsäure 453.
Iso-pulegonsäure 740.
— pyrotritarsäure 507.
— rhamnonsäure 477.
— rhodeonsäure 477.
— saccharinsäure 479.
— tartridsäure 507.
— tetrachlordiacetoncyanhydrin 318.
Isothioallophansäure-äthylester 194.
— methylester 194.
Isothiocyandimethyläther 173.
Isothiocyan-methyläthyläther 173.
— methylisoamyläther 173.
Isothio-harnstoffcarbonsäureamidin 194.
— semicarbazidessigsäure 251.
Isothioureidoessig-säure 251.
— säureureid 258.
Isothujon, Oxocarbonsäure $C_9H_{16}O_3$ aus 717.
Isotrichlorglycerinsäure 623.
Isovaleral- s. Isoamyliden-.
Isovaleraldehyd-cyanhydrin 336.
— thiosemicarbazon 196.
Isovalerylacetessig-säure 759.
— säureäthylester 374.
— säuremethylester 372.
Isovaleryläpfelsäure-diäthylester 432.
— diisobutylester 434.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Isovaleryl-ameisensäure 689.
— buttersäureäthylester 715.
— cyanamid 80.
— cyanid 690.
Isovalerylcyanessigsäureäthylester 814.
— methylester 814.
Isovaleryl-dithiocarbamidsäuremethylester 218.
— essigsäure 699.
— harnstoff 63.
Isovaleryliden- s. Isoamyliden-.
Isovaleryl-isovaleriansäureäthylester 722.
— malonsäureäthylesternitril 814.
— malonsäuremethylesternitril 814.
— milchsäureamid 284.
Isovaleryloxybernsteinsäurediäthylester 432.
— diisobutylester 434.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Isovaleryloxy-crotonsäureäthylester 374.
— crotonsäuremethylester 372.
— propionsäureamid 284.
Isovalerylthio-carbamidsäureäthylester 138.
— carbimid 174.
— harnstoff 191.
Isoweinsäure 507, 531.
Itamal-amidsäure 447.
— säure 446.
Itaweinsäure 532.

J.

Jalapinolsäure 363.
Jod-acetessigsäureäthylester 666.
— butanonsäureäthylester 666.
— cyan 41.
— isovalerylharnstoff 64.
Jodival 64.
Jod-milchsäure 289.
— oxypropionsäure 289.
— propanolsäure 289.
Juniperinsäure 362.

K.

Kalium tartaricum 494.
Kalkstickstoff 79.
Kanarin 170.
Ketacetsäurediäthylester 872.
Ketencarbonsäureäthylesterdiäthylacetal 726.
Ketensäuren (Definition) 592.
Ketipinsäure 834.
Ketipinsäure-diäthylesterdicyanhydrin 592.
— dicyanhydrin 592.
Keto- s. auch Oxo-.
Keto-adipinsäure 799, 800.
— äthylglutarsäure 808.
— azelainsäure 816.
— behensäure 726.
Ketobehensäure-äthylester 726.
— äthylesteroxim 726.
— methylester 726.
Ketobuttersäure 629, 630.
Ketobuttersäure-äthylester 629, 632.
— isoamylester 659.
— isobutylester 659.
— isopropylester 659.
— methylester 632.
Keto-butyramid 659.
— butyronitril 659; s. auch Butanonnitril.
Ketodimethyl-bernsteinsäure 803.
— glutarsäure 810, 811.
— pimelinsäure 817.
Keto-glutarsäure 789.
— heptadiendicarbonsäure 830.
— isocamphoronsäure 858.
— malonsäure 766.
Ketomethyl-adipinsäure 807.
— äthylbernsteinsäurediäthylester 812.
— glutarsäure 800, 801.
— pentadecandicarbonsäure 823.

Ketononadiendicarbonsäure 830.
Ketonsäuren (Definition) 592.
Keto-palmitinsäure 724.
— pentadecandicarbonsäure 823.
— pentadiendicarbonsäure 829.
— pimelinsäure 804.
— säuren (Definition) 592.
— stearinsäure 724, 725.
— stearinsäureäthylester 725.
— tetramethylazelainsäure 822.
— tetramethylpimelinsäure 821.
Kohlen-dioxyd 4.
— diselenid 228.
— disulfid 197.
— monosulfid, polymeres 201.
— oxybromid 20.
— oxychlorid 13.
— oxysulfid 131.
— säure 3; Ester der — 4.
Kohlensäureäthylester-äthylhydroxylamid 95.
— azid 129.
— chlorid 10.
— dimethylhydroxylamid 95.
— methylhydroxylamid 95.
— ureid 69.
Kohlensäure-äthylisoacetonester 7.
— äthylisomesityloxydester 8.
— amid 20.
— amidazid 129.
— amidcarbaminylhydrazid 116.
— amidhydrazid 98.
— amidinazid 130.
— amidinhydrazid 117.
— amidureid 70.
— biscarbaminylhydrazid 122.
— bistrichlormethylester 17.
— chlorid 9.
— chloridamid 31.
— chloridbromid 19.
— diäthylesterbromimid 38.
— diäthylesterchlorimid 37.
— diäthylesterimid 37.
— diamid 42.
— diamidimid 82.
— diamidoxim 97.
— diazid 130.
— dibromid 20.
— dichlorid 13.
— dihydrazid 121.
— dihydrazidhydrazon 122.
— dimethylesterchlorimid 37.
— dimethylesterimid 37.
Kohlensäure-diureid 72.
— guanididhydrazid 100.
— hydrazid 98.
— imidbishydroxylamid 97.
— imiddihydrazid 122.
— methylesterazid 129.
— methylesterchlorid 9.
— methylesterureid 69.
— methyltrichlormethylester 17.
— ureid 69.
— ureidhydrazid 100.
Kohlen-stoffdiselenid 228.
— subsulfid 207.
Korksäuredialdehydbissemicarbazon 112.
Kupferacetessigester 651.

L.

Lactamid 283.
Lactamidin 285.
Lactate 264, 267, 276.
Lactide (Definition) 2; (Einordnung) 3.
Lactimino-hydrin 283.
— isoamyläther 284.
— propyläther 284.
Lactoncarbonsäuren (Definition) 2; (Einordnung) 3.
Lactone (Definition) 2; (Einordnung) 3.
Lactonsäure 549.
Lactonsäuren (Definition) 2; (Einordnung) 3.
Lactyl-cyanamid 283.
— lactylmilchsäure 283.
— milchsäure 282.
— milchsäureäthylester 282.
— thiocyanat 294.
Lävulin-aldehydbissemicarbazon 111.
— säure 671.
— säureäthylester 675.
Lävulinsäureäthylester-diäthylmercaptol 678.
— diisoamylmercaptol 678.
— oxim 675.
— semicarbazon 675.
Lävulinsäure-amid 676.
— biscarboxymethylmercaptol 678.
— diäthylmercaptol 677.
— diisoamylmercaptol 678.
— hydrazid 676.
— methylester 675.
— oxim 674.
— propylester 675.
— propylesterdiäthylacetal 676.
— semicarbazon 675.
Lano-cerinsäure 411.
— palminsäure 363.
Laurinaldehydsemicarbazon 106.
Leucinsäure 336.
Leukotursäure 772.
Linksweinsäure 520.
Linusinsäure 576.
Lyxonsäure 476.

M.

Malamid 418, 435, 438, 440.
Malamidsäure 418, 435, 438.
Malate 417, 425, 436, 440.
Maleinaldehyd-säure 727.
— säureoxim 727.
Maleinsäureureid 68.
Maleinursäure 68.
Malomalsäure 434.
Malonaldehydsäure 626.
Malonaldehydsäure-äthylester 627.
— äthylesteroxim 627.
— äthylestersemicarbazon 628.
— amid 628.
— diäthylacetal 626.
— isoamylester 628.
— methylester 627.
— methylesterdiäthylacetal 627.
— nitril 628.
Malonsäure-äthylesterureid 66.
— amidureid 66.
— guanididnitril 88.
— ureidnitril 66.
Malonureidsäureäthylester 66.
Malonursäure-äthylester 66.
— amid 66.
— nitril 66.
Malonyl-biscarbamidsäureäthylester 27.
— diurethan 27.
Maltonsäure 542.
Maltosaccharinsäure 479.
Manno-heptonsäuren 573, 574.
— nononsäure 591.
Mannonsäuren 547, 548.
Manno-octonsäure 588.
— pentaoxypimelinsäure 589.
Mannose-carbonsäuren 573.
— semicarbazon 115.
— thiosemicarbazon 196.
— ureid 61.
Mannozuckersäuren 580, 581.
Margarinaldehyd-cyanhydrin 364.
— semicarbazon 107.
Melam 169.
Melem 169.
Mellon 169.
Melon 169.
Melonwasserstoff 169.

Menthocitronellalsemicarbazon 109.
Menthoximsäure 719.
Mercaptansäuren (Definition) 3.
Mercapto- s. auch Sulfhydryl-.
Mercapto-äthylrhodanid 178.
— bernsteinsäure 439.
— bernsteinsäurediäthylester 439.
— brenzweinsäure 446.
— buttersäure 306.
— diäthylessigsäure 340.
— diäthylessigsäureamid 340.
— essigsäure 244.
— essigsäureäthylester 255.
— essigsäureamid 257.
— isobuttersäure 319.
— isobuttersäureäthylester 320.
— isovaleriansäure 330.
— methylbernsteinsäure 446.
— propionsäure 289, 295, 299.
— propionsäureäthylester 293.
Mercurinitroessigsäureäthylester-Anhydrid 602.
Mercuriharnstoff 56.
Mesitonsäure 702.
Mesitonsäure-äthylester 702.
— oxim 702.
— semicarbazon 702.
Mesityloxyd-dibromid, Semicarbazon des 104.
— hydrobromid, Semicarbazon des 104.
— malonsäurediäthylester 828.
— oxalsäure 763, 764.
Mesityloxydoxalsäure-äthylester 764, 765; dimerer 765.
— isoamylester 764; dimerer 765.
— methylester 763, 764; dimerer 765.
— propylester 764; dimerer 765.
Mesityloxydsemicarbazon 107.
Meso-dioxyadipinsäure 533.
— thiodilactylsäure 292.
— weinsäure 528.
— weinsäuredinitril 530.
Mesoxalaldehyd-säure 742.
— säuredioxime 742.
Mesoxal-säure 766.
— säurediamidhydrazon 774.
— säureoxim 767.
Meta-brenztraubensäure 609.
— saccharinsäure 477.
— saccharonsäure 554.
— weinsäure 507.
— zuckersäure 580.
Methanoltrisulfonsäure 8.
Methanthioltrisulfonsäure 134.
Methenyl-bisacetessigester 849.
— bisacetessigsäurediäthylester 849.
— tristhioglykolsäure 250.
Methoäthyl- s. auch Isopropyl-.
Methoäthyldimethylsäure-heptandion 847.
— hexanon 822.
— hexanonsäure 859.
— nonandiondisäure 868.
Methoäthyl-heptanolsäure 358.
— heptanonsäure 720.
— heptenonsäure 740.
— hexanoldisäure 464.
— hexanonsäure 717.
— methylsäurepentanon 717.
Methoäthylol-äthylsäurepentandisäure 571.
— heptanonsäure 875.
— pentandisäure 461.
Methoäthyl-pentanoldisäure 461.
— pentanolsäure 352.
— pentanonsäure 709.
— säurepentandion 757.
Methopropyl- s. auch Isobutyl-.
Methopropyldimethylsäure-heptandion 848.
— nonandiondisäure 868.
Methoxalylcyanessigsäure-äthylester 850.
— isobutylester 851.
— methylester 850.
— propylester 850.
Methoxy-acetamid 241.
— acetonitril 242.
— acetoxyacetylisobuttersäuremethylester 753.
— äthylcrotonsäuremethylester 380.
— äthylvaleriansäure 345.
— amylacrylsäure 382.
— amylacrylsäuremethylester 382.
— amylacrylsäurenitril 382.
— bernsteinsäure 417, 428, 437.
Methoxybernsteinsäure-diäthylester 431.
— diamid 438.
— dibutylester 433.
— dimethylester 418, 437.
— dipropylester 433.
Methoxybutantetracarbonsäure 590.
— säuretetraäthylester 590.
Methoxybuttersäure 303, 308.
Methoxybuttersäureäthylester 304.
Methoxybuttersäure-amid 305, 309.
— methylester 304, 309.
— nitril 312.
Methoxy-butyramid 305, 309.
— butyronitril 312.
— citrylidenessigsäuremethylester 392.
— crotonsäure 371.
Methoxycrotonsäure-äthylester 373.
— isobutylester 375.
— methylester 372.
— propylester 374.
Methoxycyan-crotonsäureäthylester 471.
— crotonsäuremethylester 471.
— propylendicarbonsäurediäthylester 572.
— valeriansäureäthylester 450.
Methoxy-diäthylacetessigester 711, 875.
— diallylessigsäure 390.
— diallylessigsäureäthylester 391.
— dimethylacetessigsäuremethylester 874.
Methoxyessig-säure 232.
— säureäthylester 236.
— säuremethylester 236.
— säurepropylester 239.
Methoxy-formamidin 73.
— glutarsäure 443.
Methoxyhexyl-acrylsäure 383.
— acrylsäuremethylester 384.
— acrylsäurenitril 384.
Methoxyiso-bernsteinsäurediäthylester 442.
— valeriansäure 327.
Methoxymethoxycroton-säure 372.
— säureäthylester 373.
— säuremethoxymethylester 375.
Methoxymethylacrylsäure 377.
Methoxymethylen-acetessigsäureäthylester 878.
— acetessigsäuremethylester 878.
— cyanessigsäureäthylester 470.
— cyanessigsäuremethylester 469.
— glutaconsäuredimethylester 472.
— malonsäuredimethylester 469.
— malonsäuremethylesternitril 469.
Methoxymethylisopropylmalonsäure 458.

Methoxymethyl-isovaleriansäure 342.
— isovaleriansäureäthylester 342.
— malonsäurediäthylester 442.
— senföl 173.
— thiocarbimid 173.
— urethan 95.
Methoxy-önanthsäureäthylester 343.
— propionsäure 264, 278, 297.
Methoxypropionsäure-äthylester 265, 280.
— amid 283.
— methylester 264, 280, 297.
— nitril 285.
Methoxypropyl-cyanessigsäureäthylester 450.
— malonsäureäthylesternitril 450.
— malonsäurediäthylester 450.
Methoxy-tricarballylsäure 566.
— urethan 95.
Methylacetalylmalon-säure 803.
— säurediäthylester 804.
Methylacetessig-ester 679.
— esterdiäthylmercaptol 681.
— säure 678.
Methylacetessigsäure-äthylester 373, 679.
— äthylesteroxim 680.
— amid 680.
— cyanamid 680.
— methylester 372, 679.
— nitril 680.
Methylacetyl-acrylsäure 736.
— bernsteinsäure 811, 812.
— bernsteinsäurediäthylester 812.
— capronsäure 713, 715.
— capronsäureäthylester 716.
— caprylsäureäthylester 723.
— cyanessigsäureäthylester 803.
— cyanglutarsäureäthylesteramid 857.
— glutaconsäure 827.
— glutarsäure 814.
— isoharnstoff 74.
— malonsäurediäthylester 803.
— önanthsäure 718, 720.
— önanthsäureäthylester 719, 720.
— pelargonsäureäthylester 723.
Methyl-adipinsäurediacetolesterbissemicarbazon 113.
— äpfelsäure 443, 445.
Methylätheräpfelsäure 417, 428, 437.
Methylätheräpfelsäure-diäthylester 431.
— diamid 438.
— dibutylester 433.
— dimethylester 418, 437.
— dipropylester 433.
Methyläther-citronensäure 566.
— citronensäuretrimethylester 567.
— glykolsäure 232.
Methylätherglykolsäureäthylester 236.
— amid 241.
— methylester 236.
— nitril 242.
— propylester 239.
Methylätherhydracryl-säure 297.
— säuremethylester 297.
Methyläther-ipurolsäuremethylester 405.
— milchsäure 264, 278.
Methyläthermilchsäureäthylester 280.
— amid 283.
— methylester 280.
— nitril 285.
Methyläthernitroessigsäureamid 604.
Methyläthyl-acetaldehydsemicarbazon 103.
— acetessigsäure 703.
— acetylbernsteinsäurediäthylester 818.
— acetylharnstoff 63.
— acetylhydracrylsäureäthylester 341.
— acetyloxybuttersäureamylester 302, 304, 305.
— acroleincyanhydrin 381.
— äpfelsäure 455.
Methyl-äthylalheptanon, Disemicarbazon des 112.
— äthylbrenztraubensäure 690.
Methyläthylbrenztraubensäure-äthylester 690.
— äthylesteroxim 690.
— äthylestersemicarbazon 690.
— oxim 690.
— semicarbazon 690.
Methyläthyl-bromacetylharnstoff 63.
— carbonat 4.
— carboxyäthylsulfoniumhydroxyd 291, 299.
— carboxymethylsulfoniumhydroxyd 248.
— cyanacetessigsäureäthylester 814.
— diglykolsäure 303.
— diglykolsäurediäthylester 304.
Methyläthyl-diglykolsäurediamid 305.
— glycerinsäure 402.
— glykolsäure 324.
— glykolsäureäthylester 324.
— hexenon, Semicarbazon des 108.
— homothetin, Base des 291.
— hydracrylsäure 337, 341.
— ketoncyanhydrin 324.
— ketonsemicarbazon 102.
— methylsäurehexanon 722.
— methylsäurepentanonsäure 818.
— milchsäure 337.
Methyläthylondimethylsäureheptan 822.
— octan 823.
Methyläthylonmethylsäurehexanonsäure 846.
— hexansäure 820.
— hexenon 765.
— hexensäure 829.
— pentensäure 828.
Methyl-äthylonpentanonsäure 757.
— äthylpropiothetin 299.
Methyläthylsäure-hexanonsäure 817.
— pentandiolsäure 538.
— pentanolsäure 461.
Methyläthyl-sulfiddicarbonsäure 291, 300.
— sulfondicarbonsäure 291, 300.
— thetin 248.
Methylal- s. auch Aldehydo- und Formyl-.
Methylal-butandisäure 794.
— butanonsäure 749.
— heptannitril 705.
Methylallyl-acetessigsäureäthylester 739.
— acetylbernsteinsäurediäthylester 829.
— ketonsemicarbazon 107.
— milchsäure 380.
Methylal-pentendisäure 825.
— propandisäure 786.
Methyl-amylketonsemicarbazon 104.
— bromallylacetessigsäureäthylester 739.
— bromisobutylketonsemicarbazon 104.
— butanalsäure 682.
Methylbutandiol-disäure 532.
— säure 400.
Methylbutanol-amid 329.
— amidsäure 444.
— disäure 443, 445.
— nitril 324, 328, 329.
Methyl-butanolonsäure 873.
— butanolsäure 324, 325, 326, 327, 328.

Methylbutanon-amid 680, 683.
— disäure 794.
— nitril 680, 683.
— säure 678, 682.
Methylbutan-oximsäure 682.
— thioldisäure 446.
— thiolsäure 330.
Methylbutenol-disäure 470.
— säure 378.
Methylbutyl-hydracrylsäure 349.
— ketoncyanhydrin 343.
— ketonsemicarbazon 103, 104.
Methylbutyryl-acetessigsäure-methylester 759.
— pelargonsäureäthylester 724.
Methylcapronyl-bernsteinsäurediäthylester 821.
— pelargonsäureäthylester 724.
Methyl-carbäthoxyisoharnstoff 74.
— carbonat 4.
Methylcarboxymethyl-äthylsulfoniumhydroxyd 248.
— sulfon 247.
Methylchlor-äthylketonsemicarbazon 102.
— formiat 9.
Methyl-cyanacetondicarbonsäurediäthylester 572.
— decanon, Semicarbazon des 106.
— decanonoxim, Semicarbazon des 112.
Methyldiacetyl-adipinsäurediäthylester 846.
— capronsäureäthylester 761.
— propandicarbonsäurediäthylesterimid 846.
— propionsäure 757.
— propionsäureäthylester 758.
Methyldi-äthoxyäthylmalonsäure 803.
— äthylsäurepentanolsäure 571.
— bromisobutylketonsemicarbazon 104.
— glykolsäure 279.
— glykolsäurediäthylester 281.
— glykolsäurediamid 284.
— methylolbutansäure 403.
Methyldimethylsäure-heptandion 846.
— heptandiondisäure 866.
— heptanon 819.
— hexanon 818.
— hexanonsäure 857.
— nonandiondisäure 868.
Methyldimethylsäure-octandion 846.
— pentanoldisäure 590.
Methyldinitropropylketonsemicarbazon 103.
Methylen-acetessigsäureäthylester 734.
— bisacetessigester 844.
— bisacetessigsäurediäthylester 844.
— bisacetondicarbonsäuretetraäthylester 867.
— bisdithiocarbamat 219.
— bismethylensemicarbazid 101.
— bisoxalessigsäure 865.
— bisoxalessigsäuretetraäthylester 865.
— bisoxalessigsäuretetraamid 866.
— bisselenocyanat 227.
— bisthioglykolsäure 249.
— bisthiomilchsäure 291.
— dirhodanid 179.
— diurethan 24.
— harnstoff 48.
— hexanon, Semicarbazon des 108.
— rhodanid 179.
— thioharnstoff 182.
Methyl-formylbernsteinsäure 804.
— formylvaleriansäure 700.
— glaukophansäure 878.
— glycerinsäure 398, 399.
— glyoxalbissemicarbazon 110.
— glyoximcarbonsäure 743.
— glyoximcarbonsäureamid 747.
— heptadecanondisäure 823.
— heptadienolonsäure 763.
— heptandiolsäure 403.
— heptandiondisäure 838.
— heptandioximdisäure 839.
— heptanolsäure 349.
— heptanon, Semicarbazon des 105.
— heptanonsäure 706.
— heptantriolsäure 413.
— heptendionsäure 764.
— heptenolsäure 383.
— heptenon, Semicarbazon des 108.
— heptylacetaldehydsemicarbazon 106.
— heptylacetonsemicarbazon 106.
— heptylketonsemicarbazon 105.
— hexadienolsäure 390.
— hexanalsäure 700.
— hexandiolsäure 403.
— hexandionsäure 754.
— hexanoldisäure 454.
Methyl-hexanolnitril 343.
— hexanolonsäure 874.
— hexanolsäure 344, 345, 346.
— hexanondisäure 807.
— hexanonoxim, Semicarbazon des 112.
— hexanonsäure 698, 699, 700, 701.
— hexanoximdisäure 807.
— hexenolsäure 380.
— hexenon, Semicarbazon des 108.
— hexenonsäure 737, 738.
Methylhexyl-acetaldehydsemicarbazon 106.
— acetonsemicarbazon 106.
— brenztraubensäure 718.
— brenztraubensäureäthylester 718.
— brenztraubensäureäthylesteroxim 718.
— itamalsäure 467.
— ketonsemicarbazon 105.
Methylhydracrylsäure 320.
Methylisoamyl-acetylbernsteinsäurediäthylester 822.
— äpfelsäure 465.
— ketonsemicarbazon 105.
Methylisobiuret 74.
Methylisobutyl-acetylbernsteinsäurediäthylester 822.
— carbonat 6.
— glycerinsäure 404.
— itamalsäure 465, 466.
— ketoncyanhydrin 347.
— ketonsemicarbazon 104.
Methylisobutyryl-buttersäure 715, 716.
— malonsäure 815.
— valeriansäure 719.
Methylisovaleriansäure-äthylester 719.
— äthylesteroxim 720.
— methylester 719.
Methyliso-glycerinsäure 398.
— harnstoff 73.
— hexylketonsemicarbazon 105.
— nitrosopropylketonsemicarbazon 111.
Methylisopropyl-acetessigsäureäthylester 711.
— acetylbernsteinsäurediäthylester 820.
— adipinsäurediacetolesterdisemicarbazon 113.
— diglykolsäurediäthylester 329.
— glycerinsäure 403.
— hydracrylsäure 347.
— ketoncyanhydrin 341.
— ketonsemicarbazon 103.

Methyl-isothioharnstoff 192.
— itamalsäure 451, 453.
— kohlensäure 4.
— lävulinsäure 689, 691.
— mercaptantrisulfonsäure 134.
— mesotartrat 530.
Methylmethoäthyl-hexanonsäure 722.
— methylsäurepentanonsäure 820.
— pentanolsäure 356.
Methylmethylalbutan-disäure 804.
— nitril 697.
Methylmethylol-butandisäure 453.
— butanolsäure 403.
— butansäure 342.
— methylsäurebutansäure 458.
— propanolsäure 401.
Methylmethylpropylcarbincarbonat 6.
Methylmethylsäure-butanalsäure 803.
— butanol 341.
— butanolsäure 452, 453.
— butanonsäure 803.
— butenolsäure 471, 804.
— decanolsäure 467.
— decanon 723.
— dodecanon 724.
— heptandiolsäure 538.
— heptandion 759.
— heptanol 355.
— heptanolsäure 463.
— heptanon 714, 715, 716, 717.
— heptanonsäure 817.
— heptenon 740.
— hexandiol 404.
— hexandiolsäure 537.
— hexandion 757.
— hexanol 352.
— hexanolonsäure 883.
— hexanolsäure 459, 460.
— hexanon 707, 709.
— hexanonsäure 813, 814.
— hexenon 739.
— hexenonsäure 828.
— methoäthylsäureheptanon 822.
— methoäthylsäurehexanon 822.
— nonandion 761.
— nonanon 723.
— nonanonsäure 821.
— nonenon, Nitril des 741.
— octandion 760.
— octanon 720.
— pentandiolsäure 536.
— pentandion 755.
— pentanol 347.
— pentanoldisäure 570.
Methylmethylsäure-pentanolon 875.
— pentanolsäure 455, 456, 457.
— pentanon 702, 703.
— pentanondisäure 855.
— pentanonsäure 810, 811, 812.
— pentenolsäure 472.
— pentenon 738.
— tetradecanon 724.
Methyl-nonanolsäure 356, 357.
— nonanonsäure 718.
— nonendionsäure 765.
— nonenonsäure 740.
Methylnonyl-acetaldehydsemicarbazon 106.
— acetonsemicarbazon 106.
— ketoncyanhydrin 360.
— ketonsemicarbazon 106.
Methylo-äpfelsäure 417, 428, 437.
— citronensäure 566.
— citronensäuretrimethylester 567.
Methyl-octanon, Semicarbazon des 106.
— octanonal, Disemicarbazon des 112.
— octanonalsäureäthylester 758.
— octanonsäure 713.
— octenonsäure 739.
Methyloglykolsäure 232.
Methylol-butanamidsäure 447.
— butandioldisäure 554.
— butandisäure 446.
— butanoldisäure 532.
— butanolsäure 401.
— butansäure 326.
— butantriolsäure 476.
— carbamidsäureäthylester 24.
— dimethylsäurepentandisäure 590.
— harnstoff 59.
— hexanpentolsäure 575.
— hexansäure 344.
— methylendiurethan 24.
Methylolmethylsäure-hexansäure 460.
— pentandisäure 570.
— pentanolsäure 536.
— pentansäure 456.
Methylol-nonansäure 357.
— pentandisäure 449.
— pentanolsäure 402.
— pentansäure 334, 337.
— pentantriolsäure 479.
— propandiolsäure 412.
— propandisäure 441.
— propanoldisäure 531.
— propensäure 377.
Methylol-trimethylbutandisäure 462.
— urethan 24.
Methyl-oxalessigsäure 794.
— oxalylessigsäureäthylester 781.
Methyloximinomalon-säure 768.
— säureäthylesternitril 775.
— säureamid 773.
— säurediamid 774.
— säuremethylesternitril 775.
Methyl-oxoäthylmalonsäure 803.
— oxyäthylmalonsäure 452.
Methyloxymethyl-bernsteinsäure 453.
— butylencarbonsäure 381.
Methylpentandiolsäure 402.
Methylpentanol-amid 335.
— amidoxim 336.
— disäure 448, 450.
— nitril 334, 336.
Methylpentanolondisäure 882.
Methylpentanol-oximsäure 873.
— säure 334, 335, 336, 337.
Methylpentanon-amid 687.
— disäure 800, 801.
— nitril 687, 690.
— säure 686, 689, 690, 691.
Methylpentan-oximamid 690.
— oximsäure 690.
— tetrolsäure 478.
— trioldisäure 555.
Methylpentenol-disäure 471.
— säure 379.
Methylpentenon-disäure 825.
— säure 736.
Methyl-pentonsäuren, normale 476.
— propanalsäure 668.
— propandiolsäure 399.
Methylpropanol-amid 315.
— amidin 317.
— amidoxim 317.
— disäure 440.
— nitril 316.
— nitrilsäure 441.
— säure 313, 320.
Methyl-propanthiolsäure 319.
— propenolsäure 376, 668.
— propenylketonsemicarbazon 107.
Methylpropionyl-bernsteinsäure 814.
— buttersäure 709.
— malonsäure 810.
— valeriansäuremethylester 717.
Methylpropyl-acetaldehydsemicarbazon 104.
— acetessigsäure 709.
— acetylbernsteinsäureäthylester 820.

Methylpropyl-carbonat 6.
— ketoncyanhydrin 334.
— ketonsemicarbazon 103.
Methyl-racemat 527.
— rhodanid 175.
Methylsäure- s. auch Carboxy- und Carboxyl-.
Methylsäure-äthylsäureheptanon 819.
— butanalsäure 799.
— butandioldisäure 586.
— butanoldisäure 555.
— butanolsäure 447, 448.
— butanonalsäure 834.
— butanondisäure 849.
— butanonsäure 795.
— butenolon 877.
— butenolsäure 471, 794.
— butenon 734.
— decandiolsäure 540.
— decanolsäure 466.
— decanon 722.
— decanonsäure 820.
— decenon 741.
— heptadienol 390.
— heptandiol 404.
— heptandion 756.
— heptandionsäure 838.
— heptanol 349, 350.
— heptanoldisäure 570.
— heptanolsäure 459.
— heptanon 706.
— heptanondisäure 855.
— heptanonsäure 813.
— heptanpentol 551, 552.
— heptantetrol 481.
— heptantriol 413.
— heptenol 382.
— hexadienonsäure 829.
— hexandion 754.
— hexandionoxim 827.
— hexanol 345.
— hexanoldisäure 570.
— hexanolonsäure 883.
— hexanolsäure 454, 455.
— hexanon 700, 701.
— hexanondisäure 854.
— hexanonsäure 807, 808.
— hexantetroldisäure 591.
— hexantriolsäure 555.
— hexantrion 827.
— hexenol 381.
— hexenon 738.
— methoäthylsäurehexenon 829.
— nonandion 759, 760.
— nonanon 718.
— octandion 758.
— octanon 713.
— pentadienolsäure 472, 825.
— pentanalsäure 801.
— pentandiol 402.
— pentandioldisäure 587.
— pentandiolsäure 534.
— pentandion 751.
Methylsäure-pentandionsäure 836.
— pentanol 337, 338.
— pentanoldisäure 555, 556.
— pentanolon 873.
— pentanolsäure 449, 450, 451, 452.
— pentanon 690.
— pentanondisäure 851, 852.
— pentanonsäure 800, 801.
— pentantetrol 479.
— pentanthiol 340.
— pentantriolsäure 555.
— pentenol 380.
— pentenoldisäure 572.
— pentenolon 881.
— pentenon 736.
— propenolsäure 469, 786.
— tridecanon 723.
— undecanon 723.
Methyl-selenocyanat 227.
— sulfonessigsäure 247.
— tartrat 509.
— tartronsäure 440.
— tetrose, Trioxyvaleriansäure aus 413.
Methylthio-cyanat 175.
— glykolsäureäthylester 256.
— glykolsäurehydroxymethylat 247.
— hydracrylsäurehydroxymethylat 299.
— kohlensäuredisulfid 214.
— milchsäurehydroxymethylat 291.
— semicarbazid 197.
Methyl-triazoäthylketonsemicarbazon 102.
— undecanolsäure 360.
— undecylketonsemicarbazon 106.
— valerylglutarsäurediäthylester 821.
— vinylketonsemicarbazon 107.
Methylxanthogen-acetamid 258.
— acetylcarbamidsäureäthylester 258.
— acetylharnstoff 258.
— essigsäure 251.
— essigsäureäthylester 256.
— säure 208.
— säureäthylester 210.
— säuremethylester 208.
Methylxanthophansäure 878.
Milchsäure 261, 266, 268.
Milchsäure-äthylester 280.
— äthylesternitrat 282.
— amid 283.
— amidoxim 285.
— amylester 265, 282.
— anhydrid 282.
— gärung 268, 271.
— hydrazid 285.
Milchsäure-isoamid 283.
— isopropylester 282.
— methylester 280.
— methylesternitrat 280.
— nitrat 279.
— nitril 284.
Molybdän-citronensäure 566.
— weinsäuren, Salze von 505.
Molybdänylschleimsäure, Salze der 584.
MORLANDS Salz 160.
Mucamid 585.
Mucate 583.
Mucinsäure 581.
Mucobromsäure 728.
Mucobromsäure-amid 730.
— bromid 730.
— essigsäureanhydrid 730.
— methylester 730.
— methylesteroxim 730.
— oxim 730.
— semicarbazon 730.
Mucobromylbromid 730.
Mucochlor-bromsäure 728.
— säure 727.
Mucochlorsäure-amid 728.
— bromid 728.
— chlorid 728.
— methylesteroxim 727.
— oxim 727.
Mucochloryl-bromid 728.
— chlorid 728.
Mucooxy-bromsäure 877.
— chlorsäure 877.
Myristinaldehydsemicarbazon 107.
Myristyloxyacetonsemicarbazon 113.

N.

Natracetessigester 651.
Natrium-acetessigester 651.
— urethan 23.
Nitramidcarbonsäure 124.
Nitraminoformylglykolsäureäthylester 238.
Nitrato-dimercuriacetaldehyd 606.
— trimercuriacetaldehyd 607.
Nitritodimercuriacetaldehyd 606.
Nitro-acetonsemicarbazon 102.
— acetoxybuttersäure 310.
— acetoxypropionsäure 289.
— acetoxystearinsäure 367.
— acetylmilchsäure 289.
— äpfelsäure 429.
Nitroäpfelsäure-diäthylester 432.
— dimethylester 430.
— dipropylester 433.
Nitrobiuret 126.

Nitro-carbamid 125.
— carbamidsäure 124.
Nitrocarbamidsäure-äthylester 125.
— methylester 125.
Nitrocarbaminyl-glykolsäure 234.
— glykolsäureäthylester 238.
— milchsäureäthylester 281.
Nitro-citronensäure 566.
— cyanacetaldoxim 628.
— cyanacetylharnstoff 66.
— dicyandiamidin 126.
— diisonitrosopropan 621.
— guanidin 126.
— guanylharnstoff 126.
— harnstoff 125.
— hexanonsäure 685.
— isonitrosoaceton 621.
— isopropylidensemicarbazid 102.
— malonaldehydsäurenitriloxim 628.
— malonsäureureidnitril 66.
— methylglyoxim 621.
— milchsäure 289.
— oximinopropionsäurenitril 628.
— oxocapronsäure 685.
— oxybuttersäure 310.
— oxypropionsäure 289.
— oxystearinsäure 367.
— propandioxim 621.
— propanolsäure 289.
— propanonoxim 621.
— propanoximnitril 628.
— propionylpropionsäure 685.
Nitrosimino-isonitrosobuttersäureäthylester 746.
— methylenbisiminobernsteinsäurediäthylester 784.
— oximinobuttersäureäthylester 746.
— oximinobuttersäurenitril 747.
Nitroso-acetylbernsteinsäurediäthylester 803.
— aminoformaldoxim 97.
— carbamidsäureäthylester 123.
— carbamidsäuremethylester 123.
— formamidoxim 97.
— guanidin 124.
— urethan 123.
Nitrourethan 125.
Nitroweinsäure-diäthylester 516.
— diisobutylester 519.
— dimethylester 512.
— dipropylester 517.
Nomenklatur der acyclischen Oxocarbonsäuren 592.
Nomenklatur der acyclischen Oxycarbonsäuren 1.
Nonanalsäure 712.
Nonan-diondisäure 843.
— heptolsäure 588.
— octolsäuren 591.
Nonanol-disäure 463.
— säure 354.
Nonanon-amid 712.
— disäure 816.
— nitril 712.
— oximdisäure 843.
— säure 712.
Nonenolsäure 383.
Nonylidensemicarbazid 105.

O.

Oct- s. auch Okt-.
Octa-decandiolsäure 406. 408, 409.
— decandionsäure 761, 762.
— decandioximsäure 761.
— decanhexolsäure 576.
— decanoldisäure 467.
— decanolonsäure 876.
— decanoloximsäure 876.
— decanolsäure 364, 365, 366.
— decanonoximsäure 761.
— decanonsäure 724, 725.
— decantetrolsäure 481.
— decantriolsäure 414.
— decenolsäure 385, 388.
— decenonsäure 741.
— decinolsäure 391.
Octanal, Semicarbazon des 105.
Octan-dioldisäure 536.
— dionsäure 755.
— heptolsäuren 588.
— hexolsäure 575.
Octanol-disäure 458.
— säure 348, 349.
Octanon-amid 704.
— nitril 705.
— säure 703, 705.
Octan-oximamid 703.
— tetrondisäure 861.
Octenolsäure 382.
Octyl- s. auch Capryl-.
Octyl-acetessigsäureäthylester 723.
— acroleinsemicarbazon 109.
— rhodanid 177.
Ölsäurealdehydsemicarbazon 109.
Önanth- s. auch Hept-.
Önanthaldehydsemicarbazon 104.
Önanthodiureid 60.
Önanthol-cyanhydrin 349.
— semicarbazon 104.
— thiosemicarbazon 196.
Önanthoyl-äpfelsäurediäthylester 432.
— essigsäure 712.
Önanthoylessigsäure-äthylester 712.
— amid 712.
— methylester 712.
— nitril 712.
Önanthoyl-önanthsäure 723.
— oxybernsteinsäurediäthylester 432.
Önanthyliden-acetessigsäureäthylester 741.
— bisacetessigsäurediäthylester 848.
— bisacetondicarbonsäuretetraäthylester 869.
— bisoxalessigsäure 868.
— diharnstoff 60.
Okt- s. auch Oct-.
Oktachlorhexanonsäure 686.
Oktaoxy-arachinsäure 591.
— nonadecancarbonsäure 591.
— octancarbonsäuren 591.
— pelargonsäuren 591.
-olid (Endung) 2.
-olsäure (Endung) 1.
Orthoacetylacrylsäuredichloridhydroxylamid 731.
Orthokohlensäure-äthylester 5.
— dimethylesterdichlorid 17.
— isobutylester 6.
— propylester 6.
Oxal-adipinsäuretriäthylester 855.
— aldehydsäure 594.
Oxalan 65.
Oxal-antin 772.
— bernsteinsäure 852.
— buttersäure 801.
— crotonsäure 824.
Oxalcyanessigsäure-diäthylester 850.
— dimethylester 850.
Oxal-essigester 782.
— essigsäure 777.
Oxalessigsäure-äthylester 780.
— äthylesternitril 786.
— äthylesteroxim 780.
— diäthylester 782.
— diäthylesteroxim 784.
— diamid 785.
— diisoamylester 785.
— dimethylester 780.
— methyläthylester 781.
— oxime 779.
Oxal-glutarsäure 854.
— isobuttersäure 803.
— lävulinsäure 837.
— malonsäure 849.
— malonsäureäthylesterimid 849.

Oxalmalonsäuretriäthylester 850.
Oxalpropionsäure 794.
Oxalsäure-äthylesterureid 65.
— bisamidoximcarbonsäure≈äthylester 95.
— bistrichlormethylester 17.
— diureiddioxim 65.
— ureid 64.
Oxalureidsäure 64.
Oxalur-säure 64.
— säureäthylester 65.
— säureamid 65.
Oxalyl-biscarbamidsäure≈äthylester 27.
— bisglykolsäureäthylester 237.
— diessigsäure 834.
— dimalonsäure 864.
— diurethan 27.
Oxamid-biscarbaminylhydr≈azon 116.
— säureamidoximcarbami≈nylhydrazon 116.
— säurecarbaminylhydrazid 116.
— säurenitrilcarbaminyl≈hydrazon 116.
— säureureid 65.
— semitartrat 507.
Oxime (Nomenklatur) 593.
Oximino- s. auch Isonitroso-.
Oximino-acetessigsäureäthyl≈ester 744.
— acetondicarbonsäuredi≈äthylester 834.
— acetylbernsteinsäuredi≈äthylester 836.
— acetylbuttersäure 751.
— adipinsäure 799.
— adipinsäureäthylesternitril 799.
— adipinsäurediäthylester 799.
— äthenylamidoxim 606.
— ätherbernsteinsäure 780, 781.
— äthylbuttersäureäthylester 693.
— bernsteinsäuren 779.
Oximinobernsteinsäure-äthylester 780.
— äthylesternitril 786.
— diäthylester 784.
Oximinobutter-säure 629, 631.
— säureäthylester 630, 657.
— säureamid 630.
— säuremethylester 629.
Oximino-butyronitril 661.
— capronsäure 685.
— caprylsäureamid 703.
— cyanacethydroxamsäure 776.
Oximinocyan-acetylcarbamid≈säureäthylester 776.
— buttersäure 789.
— essigsäure 774.
— essigsäureäthylester 775.
— essigsäuremethylester 774.
— propionsäureäthylester 786.
— valeriansäureäthylester 799.
Oximino-diacetylpropionsäure 827.
— diäthylbuttersäureäthyl≈ester 711.
Oximinodimethylbutter-säure 695.
— säureamid 696.
— säurenitril 696.
Oximinoessig-acetsäure 599.
— säure 599.
Oximinoessigsäure-äthylester 602.
— amid 604.
— chloridoxim 605.
— isobutylester 602.
— methylester 601.
Oximino-glutaconsäuredi≈äthylester 824.
— glutarsäure 789, 790.
— glutarsäurediäthylester 789.
— hexandicarbonsäure 813.
Oximinoiso-buttersäureäthyl≈ester 669.
— capronsäure 690.
— capronsäureäthylester 690.
— capronsäureamid 690.
— valeriansäure 682.
— valeriansäureäthylester 683.
Oximinomalon-hydroxam≈säure 776.
— hydroxamsäureamidoxim 777.
— hydroxamsäurenitril 776.
— säure 767.
Oximinomalonsäure-äthyl≈esternitril 775.
— amid 772.
— amidnitril 776.
— amidoxim 777.
— diäthylester 771.
— diamid 773.
— dimethylester 769.
— methylesterbromid 772.
— methylesternitril 774.
— nitril 774.
— propylesternitril 775.
— ureidnitril 776.
Oximinomalonylbiscarbamid≈säureäthylester 774.
Oximinomethyl-adipinsäure 807.
— adipinsäurediäthylester 807.
Oximinomethyl-buttersäure≈äthylester 680.
— isobuttersäurenitril 684.
— semicarbazid 115.
— valeriansäure 690.
— valeriansäureäthylester 690.
Oximinopimelin-säure 804, 805.
— säurediäthylester 806.
— säuredimethylester 805.
Oximinopropion-acetsäure 615.
— hydroxamsäure 620.
— hydroximsäurechlorid 621.
— säure 615, 626.
Oximinopropionsäure-äthyl≈ester 617.
— amid 620.
— carboxymethylester 619.
— methylester 616.
Oximino-propionylglykolsäure 619.
— säuren (Nomenklatur) 593.
— tricarballylsäureäthyl≈esterdinitril 854.
— valeriansäure 670, 674.
Oximinovaleriansäure-äthyl≈ester 670, 675.
— amid 670.
— isobutylester 670.
Oxo- s. auch Keto-.
Oxoacetyl-adipinsäuredi≈äthylester 838.
— bernsteinsäure 836.
— buttersäure 751.
Oxoadipin-säure 799, 800.
— säurenitril 800.
Oxoäthan-carbonsäure 608, 626.
— dicarbonsäure 777, 786.
— tricarbonsäure 849.
Oxoäthyl-bernsteinsäure 801.
— butandicarbonsäure 815.
— buttersäure 690.
Oxoäthylencarbonsäure 726.
Oxoäthyl-heptandicarbon≈säure 821.
— hexancarbonsäure 713.
— hexandicarbonsäure 819, 820.
— nonancarbonsäure 723.
Oxoäthylpentan-carbonsäure 706, 710.
— dicarbonsäure 818.
— tricarbonsäure 858.
Oxoamylen-carbonsäure 735, 736.
— dicarbonsäure 826.
— tricarbonsäure 860.
Oxoazelainsäure 816.
Oxobehensäure 726.
Oxobernsteinsäure 777, 779.
Oxobutancarbonsäure 669, 671, 678, 682.

Oxobutan-dicarbonsäure 799, 800, 801, 803, 804.
— pentacarbonsäurepentaäthylester 869.
— tetracarbonsäure 863.
— tricarbonsäure 854, 855.
Oxobuttersäure 629, 630, 667.
Oxobutylbuttersäure 706.
Oxobutylen-carbonsäure 731, 734.
— dicarbonsäure 824, 825.
Oxo-butyronitril 668; s. auch Butanonnitril.
— caprinsäure 718.
— capronsäure 684, 685.
— caprylsäure 703, 705.
Oxocarbonsäuren 592.
— $C_nH_{2n-2}O_3$ 593.
— $C_nH_{2n-4}O_3$ 726.
— $C_nH_{2n-4}O_4$ 742.
— $C_nH_{2n-4}O_5$ 766.
— $C_nH_{2n-6}O_3$ 741.
— $C_nH_{2n-6}O_4$ 762.
— $C_nH_{2n-6}O_5$ 824.
— $C_nH_{2n-6}O_6$ 830.
— $C_nH_{2n-6}O_7$ 849.
— $C_nH_{2n-8}O_3$ 742.
— $C_nH_{2n-8}O_5$ 829.
— $C_nH_{2n-8}O_6$ 849.
— $C_nH_{2n-8}O_7$ 859.
— $C_nH_{2n-8}O_9$ 863.
— $C_nH_{2n-10}O_7$ 861.
— $C_nH_{2n-10}O_8$ 861.
— $C_nH_{2n-10}O_9$ 863.
— $C_nH_{2n-10}O_{10}$ 864.
— $C_nH_{2n-10}O_{11}$ 869.
Oxocarboxy-adipinsäure 854.
— glutarsäure 851.
— pimelinsäuretriäthylester 855.
Oxocyanadipinsäureäthylester 854.
Oxocyanäthandicarbonsäure-äthylisobutylester 851.
äthylpropylester 850.
— diäthylester 850.
— dimethylester 850.
— methyläthylester 850.
— methylisobutylester 851.
— methylpropylester 850.
Oxocyanbutandicarbonsäure-diäthylester 855.
— dimethylester 855.
— methyläthylester 855.
Oxocyanglutarsäure-äthylester 851.
— äthylesternitril 852.
— diäthylester 851.
— dimethylester 851.
Oxo-decancarbonsäure 722.
— diäthylheptandicarbonsäure 823.
— dicarboxyazelainsäuretetraäthylester 863.
Oxodicyanvaleriansäureäthylester 854.
Oxodimethyl-bernsteinsäure 803.
— butancarbonsäure 702, 703.
— buttersäure 695.
— carboxyadipinsäuretriäthylester 857.
— carboxyadipinsäuretrimethylester 857.
— heptancarbonsäure 719, 720, 722.
— heptandicarbonsäure 821.
— hexancarbonsäure 716.
— hexandicarbonsäure 819.
— nonancarbonsäure 723.
— pentancarbonsäure 707, 708, 709, 711.
— pentandicarbonsäure 818, 819.
— pimelinsäure 817.
— propancarbonsäure 697.
— propandicarbonsäure 811.
Oxo-essigsäure 594.
— glutaconsäure 824.
— glutarsäure 789.
— heneikosancarbonsäure 726.
— heptadecancarbonsäure 724, 725.
— heptadiendicarbonsäure 830.
Oxoheptan-carbonsäure 703, 705, 706,
— dicarbonsäure 816, 817.
— tetracarbonsäure 863.
Oxoheptylbernsteinsäure 820.
Oxohexan-carbonsäure 697, 698, 700, 701.
— dicarbonsäure 813, 814, 815.
— tetracarbonsäure 863.
— tricarbonsäure 857.
Oxohexylen-carbonsäure 738.
— dicarbonsäure 828.
— tricarbonsäuretriäthylester 861.
Oxoisoamyl-buttersäure 715.
— malonsäure 814.
Oxoiso-buttersäure 668.
— capronitril 690.
— capronsäure 689.
— capronsäureäthylester 689, 690.
Oxoisopropyl-hexancarbonsäure 720.
— pentancarbonsäure 717.
— pentandicarbonsäure 820.
— pentantricarbonsäure 859.
Oxoisovaleriansäure 682.
Oxomalonsäure 766.
Oxomalonsäureäthylester-guanidid 773.
Oxomalonsäure-diäthylester 769.
— dimethylester 768.
— methylesternitril 774.
— ureid 772.
Oxo-malonureidsäure 772.
— malonursäure 772.
Oxomethan-carbonsäure 594.
— dicarbonsäure 766.
Oxomethyl-äthylhexancarbonsäure 722.
— amylencarbonsäure 737, 738.
— amylendicarbonsäure 827.
— bernsteinsäure 794.
— butancarbonsäure 689, 690, 691, 695.
— butandicarbonsäure 807, 810, 811, 812.
— buttersäure 678.
— decancarbonsäure 723.
— dodecancarbonsäure 724.
— glutarsäure 800, 801.
— heptancarbonsäure 713, 714, 715, 716, 717.
— heptandicarbonsäure 819.
— hexancarbonsäure 706, 707, 709.
— hexandicarbonsäure 817, 818.
— hexylencarbonsäure 739.
— isobutylönanthsäureimidnitril 723.
— isopropylpentancarbonsäure 722.
— nonancarbonsäure 723.
— octancarbonsäure 718, 720.
— pentadecandicarbonsäure 823.
— pentadecandicarbonsäuredimethylester 823.
— pentancarbonsäure 698, 699, 700, 701, 702, 703.
— pentandicarbonsäure 813, 814, 815, 816.
— pentantricarbonsäure 857, 858.
— propancarbonsäure 682, 683.
— propandicarbonsäure 801, 803.
— tetradecancarbonsäure 724.
— valeriansäure 686, 689, 690; s. auch Oxoisocapronsäure und Methyllävulinsäure.
Oxo-nonadiendicarbonsäure 830.
— nonancarbonsäure 718.
— nonandicarbonsäure 821.
— octancarbonsäure 712, 713.
Oxooximino-behensäure 762.
— buttersäureäthylester 744.
— capronsäure 751.

Oxooximino-capronsäure-äthylester 750.
— stearinsäure 761.
— valeriansäure 748.
Oxooxyisopropylhexancarbonsäure 875.
Oxopelargonsäure 712.
Oxopentadecan-carbonsäure 724.
— dicarbonsäure 823.
— dicarbonsäurediäthylester 823.
— dicarbonsäuredimethylester 823.
Oxopentadiendicarbonsäure 829.
Oxopentan-carbonsäure 684, 685, 686, 689, 691.
— dicarbonsäure 804, 807, 808, 810, 811, 812.
— tricarbonsäure 855, 856, 857.
Oxopimelinsäure 804.
Oxopropan-carbonsäure 629, 630, 667, 668.
— dicarbonsäure 789, 794, 795, 799.
— tricarbonsäure 851, 852.
Oxopropionsäure 608, 626.
Oxopropylen-carbonsäure 727.
— dicarbonsäure 824.
Oxopropyl-hexandicarbonsäure 821.
— pentandicarbonsäure 819.
— pentantricarbonsäure 859.
Oxo-säuren (Definition) 592.
— stearinsäure 724, 725.
— tetramethylheptandicarbonsäure 822.
Oxotricarballyl-säure 852.
— säureäthylesterdinitril 853.
Oxo-tridecancarbonsäure 723.
— undecancarbonsäure 723.
— valeriansäure 669, 671, 678.
Oxovaleriansäure-äthylester 670, 671; s. auch Lävulinsäureäthylester.
— amid 670; s. auch Pentanonamid.
— isobutylester 670.
— nitril 671.
Oxyacet-amid 240.
— essigsäure 870, 871.
— hydrazid 243.
— hydroxamsäure 243.
Oxyacetonitril 242.
Oxyacetoxybernsteinsäure, Ester der 514, 518.
Oxyacetyl-acrylsäure 877.
— buttersäure 873.
— buttersäureäthylester 874.
— crotonsäure 881.
— isobuttersäure 874.
Oxyacetyl-isovaleriansäure 874.
— oxyessigsäure 239.
— rhodanid 260.
Oxyacrylsäure 369, 370, 626.
Oxyacrylsäure-äthylester 627.
— isoamylester 628.
— methylester 627.
Oxyadipinsäure 448.
Oxyäthan-carbonsäure 261, 266, 268, 295.
— dicarbonsäure 417, 440, 441.
— tricarbonsäure 555.
Oxyäthoxy-acrylsäureäthylester 869.
— buttersäure 399.
— buttersäureäthylester 399.
— butyronitril 399.
— essigsäureäthylester 601.
Oxyäthyl-acetessigsäure 873.
— acetondicarbonsäure 883.
— adipinsäure 459.
— äthylidenbuttersäure 382.
— bernsteinsäure 450, 451, 452.
— butancarbonsäure 346.
— butandicarbonsäure 461.
— buttersäure 337, 338.
— capronsäure 351.
— crotonsäure 379, 380.
Oxyäthylen-carbonsäure 369, 370.
— dicarbonsäuren 468, 469, 777, 786.
Oxyäthylglutarsäure 455.
Oxyäthylidenbiscyanessigsäure-äthylester 590.
— methylester 590.
Oxyäthyliden-buttersäureamid 379.
— malonsäure 471.
— propionsäure 378.
Oxyäthyl-isothioharnstoff 193.
— malonsäure 447, 448.
— octancarbonsäure 359.
— pelargonsäure 359.
— pentancarbonsäure 351, 352.
— valeriansäure 345, 346.
Oxyallylbuttersäure 381.
Oxyamino-glutarsäureäthylesteramid 793.
— methancarbonsäure 598.
— picolin 655.
Oxamyl-acrylsäure 382.
Oxyamylen-carbonsäure 379, 380.
— dicarbonsäure 454.
Oxyarachin-säure 367.
— säureäthylester 368.
— säuremethylester 367.
Oxy-azelainsäure 463.
— behensäure 368.
— behensäureäthylester 368.
Oxybernsteinsäure 417.
Oxybernsteinsäure-diäthylester 430, 437.
— diamylester 434, 438.
— dibutylester 433.
— dicaprylester 434.
— diisobutylester 434.
— diisopropylester 433.
— dimethylester 429, 440.
— dipropylester 432.
— isoamylester 434.
— methylester 429.
Oxy-biuret 96.
— brenztraubensäure 870.
— brenzweinsäure 443, 445, 446.
— butadiendicarbonsäure 472, 824, 825.
Oxybutan-carbonsäure 320, 322, 323, 324, 325, 326.
— dicarbonsäure 448, 449, 450, 451, 452, 453.
— tetracarbonsäure 590.
— tricarbonsäure 570.
Oxybuttersäure 301, 302, 307, 308, 311.
Oxybuttersäure-äthylester 302, 304, 309, 311.
— amylester 301, 302, 304.
— butylester 302.
— heptylester 302.
— isobutylester 301, 302.
— methylester 308, 309.
— nitril 305, 309, 311.
— octylester 302.
Oxybutylbuttersäure 353.
Oxybutylen-carbonsäure 377, 378.
— dicarbonsäure 471, 804.
Oxybutyl-glutarsäure 463.
— malonsäureäthylesternitril 458.
— oxyisobuttersäurenitril 317.
Oxybutyronitril 305, 309, 311.
Oxybutyryl-cyanamid 305.
— oxybernsteinsäurediäthylester 515.
Oxycaprin-säure 356.
— säuremethylester 356.
Oxycapronsäure 332, 333, 334.
Oxycapryl-säure 348, 349.
— säureamidoxim 349.
Oxycarbonsäuren 1.
— $C_nH_{2n}O_3$ 3.
— $C_nH_{2n}O_4$ 392.
— $C_nH_{2n}O_5$ 411.
— $C_nH_{2n}O_6$ 472.
— $C_nH_{2n}O_7$ 542.
— $C_nH_{2n}O_8$ 572.
— $C_nH_{2n}O_9$ 588.
— $C_nH_{2n}O_{10}$ 591.
— $C_nH_{2n-2}O_3$ 369.

Oxycarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ 411.
— $C_nH_{2n-2}O_5$ 414.
— $C_nH_{2n-2}O_6$ 481.
— $C_nH_{2n-2}O_7$ 552.
— $C_nH_{2n-2}O_8$ 576.
— $C_nH_{2n-2}O_9$ 589.
— $C_nH_{2n-4}O_3$ 390.
— $C_nH_{2n-4}O_5$ 468.
— $C_nH_{2n-4}O_6$ 540.
— $C_nH_{2n-4}O_7$ 555.
— $C_nH_{2n-4}O_8$ 586.
— $C_nH_{2n-4}O_{10}$ 591.
— $C_nH_{2n-6}O_3$ 392.
— $C_nH_{2n-6}O_5$ 472.
— $C_nH_{2n-6}O_7$ 572.
— $C_nH_{2n-6}O_9$ 590.
— $C_nH_{2n-6}O_{10}$ 591.
— $C_nH_{2n-10}O_{13}$ 592.
Oxycarboxy-bernsteinsäure 555.
— crotonsäure 471.
— glutarsäure 555, 556.
— methylthiopropionsäure 626.
Oxy-cerotinsäure 369.
— chloracetoxybernsteinsäurediäthylester 514.
— citronensäure 587.
— crotonsäure 371, 376, 630.
— cyanbuttersäureäthylester 444.
Oxydecan-carbonsäure 359.
— dicarbonsäure 467.
Oxydiäthyl-acetessigsäure 875.
— acetylcyanamid 339.
— bernsteinsäure 460.
— brenztraubensäureäthylester 875.
— buttersäure 352.
— diallylbuttersäureäthylester 391.
— essigsäure 338.
Oxydiäthylessigsäure-äthylester 339.
— amid 339.
— isoamylester 339.
— methylester 338.
— nitril 339.
Oxydiäthylglutar-säure 463, 464.
— säurediäthylester 464.
Oxydiallyl-buttersäure 391.
— essigsäure 390.
— essigsäureäthylester 390.
Oxydiaterpenylsäure 538.
Oxydihydro-citrylidenmalonsäurediäthylester 472.
— dimethylgeraniumsäureäthylester 385.
— geraniumsäure 384.
— geraniumsäurenitril 385.
— isogeraniumsäureäthylester 384.
Oxydihydromethylgeraniumsäure 385.
Oxydiiso-amylessigsäure 360.
— butylessigsäure 358.
— propylessigsäure 354.
Oxydimercuriacetaldehyd 606.
Oxydimethyl-acetessigsäure 874.
— äthylidenbuttersäure 383.
— amylencarbonsäure 383.
— bernsteinsäure 452.
— butancarbonsäure 347, 348.
— butandicarbonsäure 461, 462.
— buttersäure 340, 341, 342.
— buttersäureäthylester 340, 342.
— buttersäurenitril 341.
— butylencarbonsäure 381.
— capronsäure 351, 352.
— caprylsäure 357.
— crotonsäure 379.
— cyanbuttersäureäthylester 458.
— glutarsäure 455, 456, 457.
— heptancarbonsäure 357, 358.
— heptylencarbonsäure 384, 385.
— hexancarbonsäure 356.
— hexandicarbonsäure 466.
— hexantricarbonsäure 571.
— lävulinsäure 874.
— methylenbuttersäure 381.
— nonancarbonsäure 360.
— nonylencarbonsäure 385.
— octylencarbonsäure 385.
— önanthsäure 355.
— pelargonsäure 359.
— pentancarbonsäure 351, 352, 353, 354.
— pentandicarbonsäure 464.
— pentantricarbonsäure 571.
— propancarbonsäure 341.
— propandicarbonsäure 457, 458.
— valeriansäure 346, 347.
— valeriansäureäthylester 346.
— vinylpropionsäure 381.
Oxydipropyl-acetylcyanamid 350.
— essigsäure 350.
— essigsäurenitril 351.
Oxy-diselenharnstoff 227.
— dodecancarbonsäure 361.
— essigsäure 228.
Oxyessigsäure-äthylester 236.
— azid 244.
— chlorid 240.
— methylester 236.
— propylester 239.
Oxy-formylacrylsäure 876.
— fumarsäure 468, 777, 778.
— glutaconsäure 470.
Oxyglutar-säure 442, 443.
— säurediäthylester 443.
— säurediamid 443.
Oxy-glykonsäure 883.
— guanidin 97.
— harnstoff 95.
— heneikosancarbonsäure 368.
— heptadecancarbonsäure 364, 365, 366.
— heptadecylencarbonsäure 385.
— heptancarbonsäure 348, 349, 350.
— heptandicarbonsäure 463.
— heptylencarbonsäure 382.
— hexadecancarbonsäure 364.
— hexadecandicarbonsäure 467.
— hexancarbonsäure 342, 343, 344, 345.
— hexandicarbonsäure 458, 459, 460.
— hexylacrylsäure 383.
— hexylbrenzweinsäure 466.
— hexylencarbonsäure 380, 381.
— hydantoincarbonsäure 772.
Oxyisoamyl-buttersäure 355.
— cyanbuttersäureäthylester 465.
— isobuttersäure 355.
Oxyisobernstein-säure 440, 441.
— säureäthylesternitril 441.
— säurenitril 441.
Oxyisobutan-hexacarbonsäurehexamethylester 592.
— triessigsäure 571.
Oxyisobuttersäure 313, 320.
Oxyisobuttersäure-äthylester 315, 320.
— amid 315.
— amylester 315.
— isoamid 315.
— isoamylester 315.
— nitril 316.
Oxyisobutyl-acetamidoxim 336.
— bernsteinsäure 459.
— cyanvaleriansäure 466.
— essigsäure 335, 336.
— essigsäurenitril 336.
— malonsäure 457.
Oxyisobutyr-amid 315.
— amidin 317.
— amidoxim 317.
— iminoäthyläther 316.
— iminohydrin 315.

Oxyiso-butyronitril 316.
— butyrylcyanamid 316.
— camphoronsäure 571.
— capronsäure 335, 336.
Oxyisopropyl-acetessigsäure 875.
— adipinsäure 464.
— bernsteinsäure 456.
— butancarbonsäure 352.
— butandicarbonsäure 464.
— buttersäure 347.
— capronsäure 355.
— glutarsäure 459, 461.
— hexancarbonsäure 358.
— isobutylbuttersäure 360.
— isovaleriansäure 354.
— malonsäure 453.
— önanthsäure 358.
— oxyisobuttersäure 314.
— oxyisobuttersäurenitril 316.
— propandicarbonsäure 461.
— valeriansäurehydrazid 352.
Oxyisovalerian-säure 327, 328.
— säureäthylester 327, 329.
— säureamid 329.
— säurenitril 328, 329.
Oxyiso-valeronitril 328, 329.
— valerylcyanamid 329.
Oxy-itaconsäure 794.
— korksäure 458.
— lävulinsäure 872, 873.
— laurinsäure 360.
— laurinsäureäthylester 360.
— lycopodiumölsäure 385.
— maleinsäure 468, 777, 778
— malonsäure 415.
— margarinsäure 364.
— melissinsäure 369.
— menthylsäure 719.
Oxymesiten-carbonsäure 737.
— dicarbonsäure 827.
Oxymesitendicarbonsäure-äthylester 828.
— äthylesterimid 828.
— methylester 828.
— methylesterimid 828.
Oxymethan-dicarbonsäure 415.
— trisulfonsäure 8.
Oxymethenyltrismalonsäure-hexamethylester 592.
Oxymethyl-acetessigsäure 873.
— acrylsäure 376, 377, 668.
— acrylsäureäthylester 377.
— adipinsäure 454.
— äthylbernsteinsäure 455, 456.
— äthylbuttersäure 347.
— äthylglutarsäure 460.
— äthylidenbuttersäure 380.
— äthylvaleriansäure 352.
— amylencarbonsäure 380, 381.
Oxymethyl-bernsteinsäure 443, 445, 446.
— butancarbonsäure 335, 336, 337, 340, 341, 342.
— butandicarbonsäure 454, 455, 456, 457, 458.
— buttersäure 324, 325, 326.
— buttersäureäthylester 324, 325.
— buttersäurehydrazid 326.
— buttersäurenitril 324.
— butylencarbonsäure 379.
— butylendicarbonsäure 472.
— capronsäure 344, 345, 346.
— capronsäureäthylester 344, 345, 346.
— carbamidsäureäthylester 24.
— crotonsäure 377, 378.
— cyanguanidin 94.
— dicarboxyglutarsäure 590.
Oxymethylen-acetessigester 749.
— acetessigsäure 877.
— acetessigsäureäthylester 749.
— acetessigsäuremethylester 749.
— bernsteinsäure 794.
— brenzweinsäure 471.
— brenzweinsäurediäthylester 804.
— cyanessigsäureäthylester 788.
— cyanessigsäureisoamylester 788.
— cyanessigsäuremethylester 788.
— essigsäure 369.
— glutaconsäure 472, 825.
— glutaconsäurediäthylester 826.
— glutaconsäuredimethylester 825.
— malonsäure 469, 786.
— propionsäure 376, 668.
Oxymethyl-glutaconsäurediäthylester 471.
— glutarsäure 448, 449, 450, 453.
— harnstoff 59.
— heptancarbonsäure 355.
— heptandicarbonsäure 465, 466.
— hexancarbonsäure 349, 351, 352.
— hexandicarbonsäure 463, 464.
— hexylencarbonsäure 383.
— isoamylbernsteinsäure 465.
— isobutylglutarsäure 466.
— isobutylvaleriansäure 358.
— isopropyladipinsäure 465.
— isopropylbutancarbonsäure 356.
Oxymethyl-isopropylcapronsäure 358.
— isopropylcrotonsäure 383.
— isovaleriansäure 342.
— isovaleriansäureäthylester 342.
— malonsäure 440, 441.
— milchsäureamid 283.
— nonancarbonsäure 359.
— nonandicarbonsäure 467.
— octancarbonsäure 357.
— pelargonsäure 357.
— pelargonsäureäthylester 357.
— pelargonsäurehydrazid 356, 357.
— pentancarbonsäure 345, 346, 347.
— pentandicarbonsäure 459, 460, 461, 462.
— propancarbonsäure 327, 328, 330.
— propandicarbonsäure 450, 452, 453.
— propantetracarbonsäure 590.
— propiolsäure 390.
— propylbuttersäure 352.
— propylendicarbonsäurediäthylester 471.
— valeriansäure 334, 335, 336, 337.
— valeronitril 334, 336.
— vinylvaleriansäure 383.
— weinsäure 554.
Oxy-muconsäure 472, 824.
— myristinsäure 361.
— nonadecancarbonsäure 367.
— nonancarbonsäure 356, 357.
— nonandicarbonsäure 466.
— octancarbonsäure 354.
— octandicarbonsäure 465.
— octylencarbonsäure 383.
— önanthsäure 342, 343.
Oxyönanthsäure-äthylester 342, 343.
— amid 343.
— methylester 342.
Oxyoxalessigsäure 882.
Oxyoximino-stearinsäure 876.
— valeriansäure 873.
Oxyoxo-äthancarbonsäure 869.
— äthandicarbonsäure 882.
— äthylbutancarbonsäure 875.
— äthylpentancarbonsäure 875.
— äthylvaleriansäure 875.
— amylencarbonsäure 881.
— behensäurehydrobromid 876.
— bernsteinsäure 882.

Oxyoxo-butancarbonsäure 872, 873.
— butandicarbonsäure 882.
— butylencarbonsäure 877.
Oxyoxocarbonsäuren 869.
— $C_nH_{2n-2}O_4$ 869.
— $C_nH_{2n-2}O_5$ 882.
— $C_nH_{2n-2}O_7$ 883.
— $C_nH_{2n-2}O_8$ 887.
— $C_nH_{2n-4}O_4$ 876.
— $C_nH_{2n-4}O_6$ 882.
— $C_nH_{2n-6}O_7$ 887.
— $C_nH_{2n-6}O_8$ 887.
— $C_nH_{2n-8}O_7$ 887.
— $C_nH_{2n-8}O_8$ 888.
Oxyoxo-decancarbonsäure 875.
— dimethylbutyrolacton 753.
— dimethylpentansemicarbazon 114.
— heptadecancarbonsäure 876.
— hexancarbonsäure 874.
— hexansemicarbazon 114.
Oxyoxomethyl-butancarbonsäure 874.
— butansemicarbazon 114.
— glutarsäure 882.
— pentancarbonsäure 874, 875.
— pentandicarbonsäuredinitril 883.
— pentansemicarbazon 114.
Oxyoxopentan-carbonsäure 873.
— dicarbonsäure 883.
Oxyoxo-pimelinsäure 883.
— propancarbonsäure 870, 871.
— propylencarbonsäure 876.
— stearinsäure 876.
— stearinsäureäthylester 876.
— valeriansäure 872; s. auch Oxylävulinsäure.
Oxyoxymethyl-buttersäure 401.
— valeriansäure 402.
Oxypalmitin-säure 362.
— säureamid 362.
— säurenitril 362.
Oxypelargon-säure 354.
— säureäthylester 354.
Oxypentadecancarbonsäure 362.
Oxypentan-carbonsäure 332, 333, 334, 337, 338.
— dicarbonsäure 453, 454, 455, 456.
— tricarbonsäure 570.
Oxypimelinsäure 453.
Oxypivalinsäure 330.
Oxypivalinsäure-äthylester 331.
— methylester 331.
Oxypivalinsäurenitril 332.
Oxypivaloyloxypivalinsäureäthylester 332.
Oxypropan-carbonsäure 301, 302, 307, 308, 311, 313, 320.
— dicarbonsäure 442, 443, 445, 446, 447, 448.
— tricarbonsäure 555, 556.
Oxypropenylamidoxim 285.
Oxypropincarbonsäure 390.
Oxypropion-amidin 285.
— iminoisoamyläther 284.
— iminopropyläther 284.
— säure 261, 266, 268, 295.
Oxypropionsäure-äthylester 264, 267, 280, 297.
— amid 283.
— butylester 265, 268.
— heptylester 265.
— hydrazid 285.
— isoamid 283.
— isobutylester 265.
— isopropylester 282.
— methylester 264, 280.
— nitril 284, 298.
— octylester 265.
— propylester 265, 268.
Oxypropionyl-oxybernsteinsäurediäthylester 515.
— rhodanid 294.
Oxypropyl-bernsteinsäure 454.
— capronsäure 355.
Oxypropylen-carbonsäure 370, 371, 376, 377, 668; s. auch Butenolsäure.
— dicarbonsäure 470, 471.
— tricarbonsäure 572.
Oxypropylidenbuttersäure 380.
Oxypropyl-malonsäure 449, 450.
— pentancarbonsäure 355.
— valeriansäure 349, 350.
— valeriansäureäthylester 350.
Oxysäuren (Definition) 1.
Oxysebacinsäure 465.
Oxystearin-säure 364, 365, 366.
— säureäthylester 364, 366.
— säuremethylester 366.
Oxytetradecancarbonsäure 361.
Oxytetramethyl-glutarsäure 464.
— hexandicarbonsäure 467.
— korksäure 467.
Oxy-tetrolsäure 390.
— tricarballylsäure 555, 556.
— trichloracetoxybernsteinsäure, Ester der 511, 514.
— tridecancarbonsäure 361.
Oxytrimethyl-adipinsäure 464.
— bernsteinsäure 457.
— butancarbonsäure 353.
— buttersäure 348.
— capronsäure 356.
— essigsäure 330.
— glutarsäure 461, 462.
— glutarsäuredinitril 462.
— octylencarbonsäure 385.
— pentandicarbonsäure 466.
— pimelinsäure 466.
— valeriansäure 353.
Oxy-triselenharnstoff, salzsaurer u. a. 228.
— trithiotricarballylsäuretriäthylester 570.
— undecancarbonsäure 360.
— urethan 95.
— valeriansäure 320, 322, 323.
Oxyvaleriansäure-äthylester 321, 323.
— amid 323.
— hydrazid 323.
— nitril 321.
Oxyvinylessig-säure 370.
— säureäthylester 371.
— säureamid 371.
— säurenitril 371.

P.

Palmitinaldehyd-cyanhydrin 364.
— semicarbazon 107.
Palmityl-isothioharnstoff 194.
— thiocarbimid 174.
Parabrenztraubensäure 612.
Paracrylsäure 297.
Paradipimalsäure 296.
Paradipinsäure 297.
Para-milchsäure 261.
— saccharinsäure 479.
— saccharonsäure 555.
— weinsäure 520.
Pelargonaldehydsemicarbazon 105.
Pelargonyl-äpfelsäurediäthylester 432.
— oxybernsteinsäurediäthylester 432.
— oxybuttersäureisobutylester 301.
Pentaacetylgalaktonsäureäthylester 550.
— nitril 550.
Pentaacetylglykonsäureäthylester 545.
— nitril 545.
Pentabromacetessigsäureäthylester 666.
— amid 666.
— pentabromäthylester 666.

Pentabrombutanon-amid 666.
— säureäthylester 666.
Pentachloracetessigsäure-äthylester 664.
— dichloräthylester 664.
— tetrachloräthylester 664.
— trichloräthylester 664.
Pentachlor-butanonsäure-äthylester 664.
— dichlorbromacetylbuttersäure 686.
hexenonsäure 735.
methylhexenonsäure 737, 738.
— pentenonsäure 733.
— trichloracetylbuttersäure 686.
Penta-decanal, Semicarbazon des 107.
— decanalcyanhydrin 362.
— decanolsäure 361.
Pentanalsäure 678.
Pentan-dioldisäure 531.
— diolsäure 400.
— diondisäure 834.
— dionsäure 747, 748.
— dioximsäure 749.
Pentanol-amid 323.
— diamid 443.
— disäure 442, 443.
— nitril 321.
Pentanolonsäure 872, 873.
Pentanol-oximsäure 873.
— säure 320, 322, 323.
Pentanonalsäure 749.
Pentanon-amid 670, 676.
— disäure 789.
— nitril 671.
— oximsäure 748.
— säure 669, 671.
Pentanoxim-amid 670.
— amidoximsäure 789.
— disäure 789, 790.
nitrilsäure 789.
— säure 670, 674.
Pentan-tetrolsäuren 472.
— trioldisäuren 552.
— triolsäure 413.
Pentaoxy-heptancarbonsäure 551, 552.
— hexancarbonsäuren 550.
— önanthsäuren 550.
— pentancarbonsäuren 542.
— pentandicarbonsäuren 589.
— pimelinsäuren 589.
— pivaloyloxypivalinsäure 332.
Pentathiotetra-glykolamid 259.
— propionamid 294.
Pentenol-disäure 470.
— nitril 378.
Pentenolonsäure 877.
Pentenolsäure 377, 378.
Pentenonalsäure 762.
Pentenon-disäure 824.
— säure 731.
Pentenoximdisäurediäthylester 824.
Pentonsäuren (Definition) 2.
Pentonsäuren, normale 472.
Pentyl- s. Amyl-.
Perbrom-acetessigester 666.
— dimethyltrisulfid 136.
Perchlor-acetylacrylsäure 733.
— äthylformiat 13.
— dimethyläther 18.
— dimethyldisulfid 135.
— dimethyloxyd 18.
— dimethyltrisulfid 135.
— dithioameisensäuremethylester 215.
— essigsäuremethylester 17.
— kohlensäuredimethylester 17.
— methylformiat 18.
— methylmercaptan 135.
— oxalsäuredimethylester 17.
Persulfocyan 144.
Pharaoschlangen 166.
Phorondiessig-säure 822.
— säuredimethylester 823.
— säureoxim 823.
Phoronsäure 821.
Phoronsäure-anhydrodiamid 822.
— diäthylester 822.
— imid 822.
Phosgen 13; Verbindungen mit Metallsalzen 16, 17.
Phosphodichlormuconsäure 584.
Phosphor-tricyanid 130.
— trirhodanid 172.
— tristhiocarbimid 172.
Phosphoryl-trirhodanid 172.
— tristhiocarbimid 172.
Pilopinsäure, Oxysäure $C_7H_{12}O_5$ aus 456.
Pinakolin-cyanhydrin 348.
— semicarbazon 104.
Platirhodanwasserstoffsäure 165.
Platorhodanwasserstoffsäure 165.
Propanal-amid 628.
— nitril 628.
— säure 626.
Propandiol-amid 394, 397.
— amidsäure 772.
— diamid 773.
— disäure 766.
— säure 392.
Propandioximsäuren 742.
Propanolalsäure 869.
Propanol-amid 283.
— amidin 285.
Propanol-amidoxim 285.
— amidsäure 416.
— diamid 416.
— disäure 415.
— nitril 284, 298.
— säure 261, 266, 268, 295.
Propanonalsäure 742.
Propanon-amid 620.
— disäure 766.
— nitril 620.
— säure 608.
Propanoxim-amid 620.
— amidnitril 776.
— amidoximsäure 777.
— amidsäure 772.
— diamid 773.
— disäure 767.
— nitrilsäure 774.
— säure 615, 626.
Propanthiolsäure 289, 299.
Propargyl-rhodanid 178.
— senföl 178.
Propendiolsäure 869.
Propenolsäure 369, 370, 626.
Propenylhydracrylsäure 379.
Propioinsemicarbazon 114.
Propionaldehyd-cyanhydrin 305.
— semicarbazon 101.
Propionyl-acetessigsäure-äthylester 374, 754.
— acetonbiscyanhydrin 537.
— acrylsäure 736.
— äpfelsäure 429.
— äpfelsäurediäthylester 431.
— äpfelsäuredimethylester 430.
— ameisensäure 629.
Propionylameisensäure-äthylester 629.
— äthylesteroxim 630.
— amid 630.
— methylesteroxim 629.
— oxim 629.
Propionylbrenztrauben-säure 750.
— säureäthylester 750.
Propionylbutter-säure 697, 699, 701.
— säureäthylester 697.
— säuremethylester 697.
Propionyl-capronsäure 712.
— carbinformiat, Semicarbazon des 113.
— carbinolsemicarbazon 113.
Propionylcyanessigsäure-äthylester 800.
— methylester 800.
Propionyl-cyanid 630; dimolekulares 447.
— cyanpropionsäureäthylester 810.
— essigsäure 671.
— glykolsäureäthylester 237.

Propionyl-glykolsäurenitril 243.
— guanidin 88.
— isobuttersäure 698, 701.
Propionylmalonsäure-äthylesternitril 800.
— diäthylester 800.
— methylesternitril 800.
Propionyl-milchsäurenitril 285.
— önanthsäure 718.
Propionyloxy-acetonitril 243.
— acetonsemicarbazon 113.
— äthylmalonsäuredinitril 447.
— bernsteinsäure 429.
— bernsteinsäurediäthylester 431.
— bernsteinsäuredimethylester 430.
— buttersäureisobutylester 301.
— crotonsäureäthylester 374.
— essigsäureäthylester 237.
Propionyloxypropionsäure-isobutylester 265.
— nitril 285.
Propionylpropionsäure 684, 686.
Propionylpropionsäure-äthylester 684, 686.
— äthylesterdiäthylacetal 687.
— amid 687.
— isobutylester 687.
— nitril 687.
Propionyl-thiocarbimid 173.
— valeriansäure 705.
— weinsäurediäthylester 515.
Propylacetessigsäure-äthylester 700.
— amid 701.
— isobutylester 700.
Propylacetylcarbäthoxybutyronitril 819.
Propylacetylcyanglutarsäure-äthylesteramid 859.
— methylesteramid 859.
Propyl-acetylglutarsäure-äthylesternitril 819.
— acroleinsemicarbazon 107.
— äpfelsäure 454.
Propyläther-äpfelsäure 418, 428, 437.
— glykolsäure 233.
Propylätherglykolsäure-äthylester 237.
— amid 241.
— methylester 236.
— nitril 243.
— propylester 239.
Propyläther-milchsäure 267, 278.
— milchsäurenitril 285.
Propyläther-milchsäurepropylester 282.
— nitroessigsäureamid 605.
Propyl-allylketonsemicarbazon 108.
— amylketonsemicarbazon 105.
— butylketonsemicarbazon 105.
— carbonat 6.
— cyanacetondicarbonsäurediäthylester 572.
Propylen-bisselenocyanat 227.
— dirhodanid 178.
— rhodanid 178.
Propyl-glycerinsäure 402.
— hydracrylsäure 334.
Propylidenbisacetessig-ester 847.
— säurediäthylester 847.
Propyliden-bisoxalessigsäure 867.
— semicarbazid 101.
Propyliso-butylketonsemicarbazon 105.
— harnstoff 74.
— propylketonsemicarbazon 104.
— thioharnstoff 193.
Propylitamalsäure 459.
Propylonsäuredecanonsäure 847.
Propyloxy-acetamid 241.
— acetonitril 243.
— amylacrylsäure 382.
— amylacrylsäurepropylester 382.
— bernsteinsäure 418, 428, 437.
Propyloxycrotonsäure-äthylester 373.
— isobutylester 375.
— methylester 372.
— propylester 374.
Propyoxy-cyancrotonsäure-äthylester 471.
— cyanpropylendicarbonsäurediäthylester 572.
— essigsäure 233.
— essigsäureäthylester 237.
— essigsäuremethylester 236.
— essigsäurepropylester 239.
— methylcrotonsäuremethylester 378.
— propionsäure 267, 278.
— propionsäurenitril 285.
— propionsäurepropylester 282.
— propylentricarbonsäuretriäthylester 572.
— thioessigsäureamid 260.
Propyl-propenylketonsemicarbazon 108.
— rhodanid 177.
— säureheptadienol 391.
Propyl-tartrat 516.
— tartronsäure 449.
— thiokohlensäuredisulfid 214.
Propylxanthogen-acetylcarbamidsäureäthylester 259.
— acetylharnstoff 259.
— säure 211.
— säureäthylester 211.
— säuremethylester 211.
Pseudo-jononsemicarbazon 109.
— schwefelcyan 143.
— thiohydantoinsäure 251.
Pulegen, Methylisobutyrylbuttersäure aus 716.
Purginsäure 361.
Pyruvinsäure 608.

Q.

Quittensamen, Oxycarbonsäure $C_{18}H_{34}O_3$ aus 389.
Quittensamenöl, Dibromid der flüssigen Säure $HO \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2H$ aus 367.

R.

Racemate 524.
Rechtsweinsäure 481.
REINECKES Salz 159.
Resacetsäure 653.
Rhamno-heptonsäure 575.
— hexonsäure 550, 551.
Rhamnonsäure 476.
Rhamnooctonsäure 588.
Rhamnosesemicarbazon 115.
Rhodan-acetaldehyd 179.
— acetamid 258.
— acetessigsäureäthylester 870.
— aceton 179.
— acetoxim 179.
— acetylbuttersäureäthylester 874.
Rhodanacetylcarbamidsäure-äthylester 258.
— isoamylester 258.
Rhodan-äthan 175.
— äthylacetessigsäureäthylester 874.
Rhodanbuttersäure-äthylester 307.
— isoamylester 307.
— methylester 306.
— nitril 312.
Rhodan-butyronitril 312.
— essigsäure 250.
Rhodanessigsäure-äthylester 256.
— amid 258.

Rhodanessigsäure-isoamylester 257.
— methylester 255.
Rhodanide 149.
Rhodanisobernsteinsäurediäthylester 441.
Rhodanisobuttersäure-äthylester 320.
— isoamylester 320.
— isobutylester 320.
— methylester 320.
Rhodanisovaleriansäure-äthylester 330.
— isoamylester 330.
— isobutylester 330.
— methylester 330.
Rhodan-malonsäurediäthylester 416.
— methan 175.
Rhodanpropionsäure-äthylester 293.
— isoamylester 294.
— isobutylester 294.
— methylester 293.
Rhodan-propylen 177.
— wasserstoff 140.
— wasserstoffsäure 140; Salze 149; Umwandlungsprodukte 169.
Rhodeonsäure 477.
Rhodinalsemicarbazon 109.
Ribonsäure 473.
Ribotrioxyglutarsäure 552.
Ricinelaidin-säure 388; Trioxystearinsäure aus 414.
— säureäthylester 389.
— säureamid 389.
— säuredibromid 367.
— schwefelsäure 388.
Ricinolsäure 385; Trioxystearinsäure aus 414.
Ricinolsäure-äthylester 387.
— amid 388.
— butylester 388.
— dibromid 367.
— heptylester 388.
— isobutylester 388.
— isopropylester 387.
— lactid 387.
— methylester 387.
— propylester 387.
— ricinolester 388.
Ricinolschwefelsäure 387.
Ricinsäure 389.
Ricinstearol-säure 391.
— säuredibromid 389.
— schwefelsäure 392.
Ricinusöl, künstliches 388.
Ricinusöl, Dioxystearinsäure aus 409.
Ricinusölsäure 385.
ROCHELLEsalz 495.

S.

Sabininsäure 360.
Saccharamid 579.
Saccharinsäure 478.
Saccharonsäure 555.
Salpetersäurecarboxymethylester 235.
Sativinsäure 481.
Schleimsäure 581.
SCHMITZscher Körper 622.
Schwefelcyanverbindung 143.
Schwefelkohlenstoff 197; Hydrat 206.
Scignettesalz 495.
Selencyan-acetamid 260.
— acetessigsäureäthylester 871.
— acetylcarbamidsäureäthylester 261.
— acetylharnstoff 261.
— essigsäure 260.
— essigsäureamid 260.
— essigsäureureid 261.
— propionsäure 294.
— propionsäureäthylester 295.
— propionsäuremethylester 294.
— propionsäureureid 295.
— propionylharnstoff 295.
— wasserstoff 225.
Selendiglykol-säure 260.
— säurediamid 260.
Selen-dilactylsäure 294.
— harnstoff 227.
— kohlenstoff 228.
Selenocyansäure 225.
Selenocyansäure-acetolester 227.
— äthylester 227.
— allylester 227.
— methylester 227.
Selenokohlensäurediamid 227.
Semicarbazid 98.
Semicarbazid-carbonsäureamid 100.
— carbonsäureamidin 100.
— derivate von Carbonsäuren 115.
— semicarbazone 99.
Semicarbazone 99.
Semicarbazone von Monooxoverbindungen 101.
— von Oxyoxoverbindungen 112.
— von Polyoxoverbindungen 109.
Semioxamazidcarbonsäureamid 116.
Senfölameisensäure-äthylester 174.
— methylester 174.
Silicium-rhodanid 180.
— tetrarhodanid 180.
Sorbinsäuremethylketonsemicarbazon 109.
Stannicitronensäure 566.
Stearinschwefelsäure 365.
Stearoxylsäure 761.
Stearylthiocarbimid 174.
Stickstoffkalk 79.
Stickstoffkohlen-oxyd 130.
— säureäthylester 129.
— säuremethylester 129.
Stickstofftricarbonsäure-äthyldiisoamylester 30.
— dimethyläthylester 28.
— triäthylester 28.
Subero-malsäure 458.
— weinsäure 536.
Succin-aldehydsäure 667.
— cyamid 81.
— cyaminsäure 80.
— dialdehydbissemicarbazon 110.
— guanididsäure 89.
— ureidsäure 67.
Succinursäure 67.
Succinylbis-cyanessigsäurediäthylester 866.
— glykolsäureäthylester 237.
— milchsäureäthylester 281.
— thiocarbamidsäureäthylester 138.
— thiocarbimid 174.
— weinsäuretetraäthylester 516.
Succinyldi-harnstoff 67.
— malonsäuretetraäthylester 866.
Sulfhydryl- s. auch Mercapto-.
Sulfhydryl-buttersäure 306.
— carbonsäuren (Definition) 3.
— essigsäure 244.
— essigsäureamid 257.
— isobuttersäure 319.
— isovaleriansäure 330.
— maleinsäure 786.
Sulfo-chloressigsäure 598.
— harnstoff 180.
Sulfon-bisessigsäureamid 259.
— dibuttersäure 306, 312.
— diessigsäure 253.
— diessigsäurediäthylester 257.
— diisobuttersäure 319.
— diisovaleriansäure 330.
— dipropionsäure 292, 300.
— dipropionsäurediäthylester 293, 301.
— essigsäurepropionsäure 291, 300.
Sulfooxystearinsäure 365.
— urethan 23.

T.

Talonsäure 546.
Taloschleimsäuren 576, 577.

Tampicolsäure 363.
Tanacet-ketocarbonsäure 740.
– ketonsemicarbazon 108.
Taroxylsäure 761.
Tartarus ammoniatus 494.
– boraxatus 498.
– depuratus 494.
– emeticus 502.
– natronatus 495.
– stibiatus 502.
Tartralsäure 507.
Tartramid 520, 522.
Tartramidsäure 520.
Tartrate 492, 521.
Tartrelsäure 507.
Tartron-aldehydsäure 869.
– amid 416.
– amidsäure 416.
– säure 415.
Tartronsäure-amid 416.
– diäthylester 416.
– diamid 416.
Tellur-citronensäure 566.
– dicyanid 228.
Terelactonsäure 379.
Tetraacetyl-arabonsäurenitril 474.
– galaktonsäure 549.
– rhamnonsäurenitril 476.
– sativinsäure 481.
– schleimsäure 584.
– schleimsäurediäthylester 584.
– xylonsäurenitril 476.
– zuckersäurediäthylester 579.
Tetraäthyl-acetondicarbonsäure 823.
– orthocarbonat 5.
Tetrabrom-acetessigsäureäthylester 666.
– butanonsäureäthylester 666.
– dioxoadipinsäurediäthylester 836.
– hydrochelidonsäurediäthylester 807.
– hydrochelidonsäuredimethylester 807.
– ketipinsäurediäthylester 836.
– methylsäureheptanol 351.
– octadecanolsäure 367.
– oxopimelinsäurediäthylester 807.
– oxopimelinsäuredimethylester 807.
– oxyheptancarbonsäure 351.
– oxystearinsäure 367.
– pentenonsäure 734.
Tetrachlor-acetessigsäureäthylester 664.
– acetondicarbonsäurediäthylester 794.
Tetrachlor-acetoxyisobuttersäurenitril 318.
– äthoxypropionsäureäthylester 281.
– äthyläthermilchsäureäthylester 281.
– butanonsäureäthylester 664.
– diacetoncyanhydrin 318.
– diacetylbiscyanhydrin 535.
– diäthylcarbonat 5.
– dimethylbutandioldiamid 535.
– dimethylbutandioldinitril 535.
– dioxoadipinsäurediäthylester 835.
– dioxybutandicarbonsäurediamid 535.
– dioxydicyanbutan 535.
– hexantrionsäurehydrat 824.
– ketipinsäurediäthylester 835.
– methylbutanolonnitril 873.
– methylpentenonsäure 736.
Tetrachlormethylpropanolamid 318.
– nitril 318.
– säure 318.
Tetrachloroxyisobutter-säure 318.
– säureamid 318.
– säurenitril 318.
Tetrachlor-pentenonsäure 732, 733.
– trioxocapronsäurehydrat 824.
Tetra-decanolsäure 361.
– hydrocarvon, Isopropylacetylvaleriansäure aus 720.
– isobutylorthocarbonat 6.
Tetrakismethyläthterglykonsäure 544.
Tetramethyl-acetessigsäureäthylester 711.
– acetondicarbonsäurediäthylester 819.
– heptanondisäure 821.
– hexandioldisäure 540.
– hydracrylsäure 348.
– nonanondisäure 822.
– octandioldisäure 540.
– octanoldisäure 467.
– octantetrondisäure 862.
– octenolsäure 385.
Tetramethyloglykonsäure 544.
Tetramethyl-pentanoldisäure 464.
– pentanondisäure 819.
Tetraoxo-dimethyloctandicarbonsäure 862.
– hexandicarbonsäure 861.
Tetraoxo-korksäurediäthylester 861.
– octandicarbonsäure 862.
– sebacinsäurediäthylester 862.
– tetramethylkorksäure 862.
Tetraoxy-adipinaldehydsäure 884.
– adipinsäuren 576, 586.
– äthandicarbonsäure 830.
– bernsteinsäure 830.
– butancarbonsäuren 472.
– butandicarbonsäuren 576.
– butantricarbonsäure 591.
– capronsäuren 476, 477.
– carboxyadipinsäure 591.
– dipropylessigsäure 481.
– heptadecancarbonsäure 481.
– heptancarbonsäure 481.
– hexancarbonsäure 480.
– hexylidenbisaminocrotonsäureäthylester 657.
– hexylidenbisiminobuttersäureäthylester 657.
– isovaleriansäure 476.
– oxopentancarbonsäure 883, 884.
– pentancarbonsäuren 476, 477, 478, 479.
– stearinsäure 481.
– valeriansäuren 472.
Tetra-propionylschleimsäurediäthylester 585.
– propylorthocarbonat 6.
– thiodiglykolsäure 255.
– thioorthokohlensäuretetraäthylester 225.
Tetruret 73.
Thetine (Definition und Einordnung) 3.
Thiacetessigester 870.
Thioäpfelsäure 439.
Thioallophansäure-äthylester 139, 191.
– amid 191.
– amidin 191.
– isoamylester 140.
– methylester 191.
Thiobis-acetessigsäureäthylester 870.
– malonsäuredimethylester 416.
Thiobiuret 191.
Thiocarbäthoxy-mercaptobernsteinsäure 439.
– thioglykolsäure 251.
Thiocarbäthoxythioglykolsäure-äthylester 256.
– amid 258.
– methylester 255.
– nitril 260.
– propylester 257.
Thiocarbäthoxythiohydracrylsäure 300.

Thio-carbäthoxythiomilchsäure 291.
carbamid 180.
- carbamidsäure 136.
Thiocarbamidsäure-äthylester 137, 138.
carboxyäthylester 299.
dithiocarbamidsäureanhydrid 219.
guanidid 191.
isoamylester 139, 140.
- isobutylester 139.
isopropylester 139.
- methylester 137.
- ureid 191.
Thiocarbaminyldithiocarbamid-säure 217.
- säureäthylester 218.
- säuremethylester 218.
Thiocarbaminyl-dithiourethan 218.
- glykolsäure 234.
- thioglykolsäure 252.
thioglykolsäureäthylester 257.
- thiomilchsäureäthylester 293.
Thio-carbimid 140.
- carbohydrazid 197.
Thiocarbomethoxythioglykolsäure 251.
- säureäthylester 256.
- säureamid 258.
Thiocarbonyl-acetessigsäureäthylester 763.
- bisäthylxanthogenat 225.
- bisthioglykolsäure 252.
Thiocarbonylbisthioglykolsäure-äthylester 257.
- amid 259.
- methylester 255.
Thiocarbonyl-bisthiohydracrylsäure 300.
- bisthiomilchsäure 291.
- glykolsäurethioglykolsäure 251.
- tetrachlorid 135.
- thiocarbäthoxyharnstoff 174.
Thiocyan-malonsäurediäthylester 416.
- säure 140.
Thiocyansäure-äthylester 175.
- allylester 177.
- chloräthylester 176.
- chlorpropylester 177.
- isopropylester 177.
- methylester 175.
- propargylester 178.
- propylester 177.
Thiodi-ameisensäurediäthylester 133.
- buttersäure 306, 312.
- buttersäurediamid 312.
Thiodi-buttersäuredinitril 312.
— cyandiamidin 191.
— glykolamidsäure 259.
Thiodiglykoloylbiscarbamidsäure-äthylester 259.
— isoamylester 259.
— isobutylester 259.
Thiodiglykolsäure 253.
Thiodiglykolsäure-amid 259.
— diäthylester 257.
— diamid 259.
— dichlorid 257.
— dimethylester 255.
— diureid 259.
Thiodi-hydracrylsäure 300.
— isobuttersäure 319.
— isovaleriansäure 330.
— lactylsäure 291, 295.
— maleinsäure 469.
Thioglykolsäure 244.
Thioglykolsäure-äthylester 255.
— amid 257.
— carbonsäureamidhydrazon 251.
— carbonsäureamidin 251.
— dithiocarbonsäure 252.
— dithiocarbonsäureäthylester 252.
— thiocarbonsäureäthylester 251.
— thiocarbonsäuremethylester 251.
Thio-glyoxylsäure 607.
— harnstoff 180.
— harnstoffchlorid 194.
— hydracrylsäure 299.
Thiokohlensäure-äthylester 132.
— äthylesteramidbromid 140.
— äthylesterchlorid 134.
— äthylesterureid 139.
— äthylisoamylester 133.
— äthylisobutylester 133.
— amid 136.
— amidhydrazid 195.
— anhydrid 131.
— diäthylester 133.
— diamid 180.
— dichlorid 134.
— dihydrazid 197.
— imid 140.
— isoamylesteramidbromid 140.
— isoamylesterchlorid 134.
— isoamylesterureid 140.
— nitril 140.
Thiomilch-säure 289, 295, 299.
— säureäthylester 293.
— säurethiocarbonsäureäthylester 291.
Thionkohlensäurediäthylester 133.
Thionylbisthiocarbimid 171.
Thionyl-diglykolsäure 253.
— dirhodanid 171.
Thio-oxalessigsäure 786.
— phosgen 134.
— prussiamsäuren 150.
— rufinsäure 653.
— schwefelsäurecarboxymethylester 235.
— semicarbazid 195.
— semicarbazone von Oxoverbindungen 195—196.
— succinursäure 191.
Thiotetrakisthio-glykolsäureamid 259.
— milchsäureamid 294.
Thiourethan 137, 138.
Thiuram-disulfid 219.
— sulfid 219.
Threonsäure 412.
Thuja-ketonsäure 740.
— ketonsemicarbazon 108.
— menthoketonsäure 722.
Tiglicerinsäure 401.
Tiglinsäureäthylketonsemicarbazon 108.
Titancitronensäure 566.
Trauben-säure 520.
— säuredinitrat 527.
— säureformylureid 528.
Tri- s. auch Tris-.
Triacetondiharnstoff 60.
Triacetsäure-äthylester 751.
— oxim 751.
Triacetyl-glyoxylimidin 605.
— iminoacetamidin 605.
Triäthylacetondicarbonsäurediäthylester 821.
Triaminoguanidin 122.
Triazandicarbonsäure-äthylesteramidinsulfonsäure 127.
— amidamidinsulfonsäure 127.
Triazencarbonsäure-äthylestercarbonsäureamidin 128.
— amidcarbonsäureamidin 128.
— amidcarbonsäurenitril 127.
— amidincarbonsäureamidoxim 129.
— iminoäthyläthercarbonsäureamidin 128.
— nitrilcarbonsäureamidin 128.
Triazendicarbonsäure-äthylesteramidin 128.
— amidamidin 128.
— amidinamidoxim 129.
— amidnitril 127.
— diamidin 128.
— iminoäthylätheramidin 128.

Triazendicarbonsäurenitril-amidin 128.
Triazo- s. auch Azido-.
Triazo-acetonsemicarbazon 102.
— ameisensäureäthylester 129.
— ameisensäuremethylester 129.
— formamid 129.
— formamidin 130.
— methyläthylketonsemicarbazon 102.
Tribrom-acetessigsäureäthylester 666.
— acetylacrylsäure 734.
— acetylharnstoff 62.
— äthylacetessigsäureäthylester 694.
— äthylidendiurethan 25.
Tribrombrenztrauben-säure 625.
— säureäthylester 625.
— säureureid 626.
Tribrom-butanonsäureäthylester 666.
— carbäthoxyaminobuttersäureäthylester 665.
— lävulinsäure 677.
— milchsäure 289.
— milchsäureäthylester 289.
— milchsäurenitril 289.
— oximinobuttersäure 668.
Tribromoxopropion-säure 625.
— säureäthylester 625.
— säureureid 626.
Tribromoxypropion-säure 289.
— säureäthylester 289.
— säurenitril 289.
Tribrom-pentanonsäure 677.
— pentenonsäure 734.
— propanolnitril 289.
— propanolsäure 289.
— propanonsäure 625.
— pyvurin 626.
— succinaldoximsäure 668.
— thiocarbonylacetessigsäureäthylester 763.
Tricarbon-disulfid 207.
— disulfidhexabromid 208.
Trichloracetessigsäureäthylester 663, 664.
Trichloracetoxy-buttersäure 310.
— propionsäure 287.
— propionsäureamid 288.
— propionsäurenitril 288.
— valeriansäure 321.
— valeriansäurenitril 322.
Trichloracetyl-acrylsäure 732.
— cyanid 623.
— harnstoff 62.
— milchsäure 288.
Trichloracetyl-milchsäureamid 288.
— milchsäurenitril 288.
— semicarbazid 116.
— weinsäurediäthylester 514.
— weinsäuredimethylester 511.
Trichlor-acryloylharnstoff 64.
— acrylsäureureid 64.
— äthoxyessigsäure 233.
— äthoxypropionsäureäthylester 288.
— äthylätherglykolsäure 233.
Trichloräthyliden-acetessigsäureäthylester 737.
— diharnstoff 59.
— diurethan 25.
— urethan 25.
Trichlorbrenztraubensäureäthylester 623.
— hydrat 623.
— nitril 623.
Trichlor-butanolsäure 310.
— butanonsäureäthylester 663, 664.
Trichlorbutyloxyisobuttersäure 314.
— säureäthylester 315.
Trichlor-butyrylessigsäureäthylester 684.
— dibromlävulinsäure 677.
— dibrompentanonsäure 677.
Trichlordioxypropion-säure 623.
— säureäthylester 623.
— säureamid 623.
Trichlor-essigsäuretrichlormethylester 17.
— hexanolsäure 333.
— hexanonsäureäthylester 684.
— hexantrionsäure 824.
Trichlormethan-sulfinsäure 18.
— sulfobromid 19.
— sulfochlorid 19.
— sulfonitrit 19.
— sulfonsäure 18.
— sulfonsäureisoamylester 19.
Trichlormethyl-itamalsäure 451.
— pentenonsäure 736.
— säurepentanol 338.
— säurepentanolsäure 451.
— schwefelchlorid 135.
Trichlormilchsäure 286.
Trichlormilchsäure-äthylester 287.
— amid 288.
— amidoxim 288.
— isobutylester 288.
— methylester 287.
— nitril 288.
Trichlormilchsäurepropylester 288.
Trichloroxopropionsäureäthylester 623.
— nitril 623.
Trichloroxy-äthylbernsteinsäure 451.
— äthylbuttersäure 338.
— äthylharnstoff 59.
— buttersäure 310.
— buttersäuremethylester 310.
— capronsäure 333.
— propenylamidoxim 288.
— propionsäure 286.
Trichloroxypropionsäureäthylester 287.
— amid 288.
— isobutylester 288.
— methylester 287.
— nitril 288.
— propylester 288.
Trichloroxyvalerian-säure 321.
— säureäthylester 321.
— säureamid 321.
— säurenitril 322.
Trichloroxyvaleriminoäthyläther 322.
Trichlorpentanol-amid 321.
— nitril 322.
— säure 321.
Trichlor-pentenonsäure 732.
— phenomalsäure 732.
Trichlorpropandiol-amid 623.
— säure 623.
Trichlorpropanol-amid 288.
— amidoxim 288.
— nitril 288.
— säure 286.
Trichlor-propanonnitril 623.
— trioxocapronsäure 824.
Tridecanal, Semicarbazon des 106.
Tridecandiolsäure 405.
Tridecanolsäure 361.
Triketo-capronsäure 824.
— pentanbissemicarbazon 112.
Trimethyl-acetaldehydsemicarbazon 103.
— acetondicarbonsäure 815.
— acetylbernsteinsäure 818.
— acetylglutarsäure 820.
— äpfelsäure 457.
— äthylonpentandisäure 820.
— brenztraubensäure 697.
— brenztraubensäureäthylestercyanhydrin 458.
— butanalsäure 703.
— butanoldisäure 457.
— butanolsäure 348.
— butanoximsäure 703.
— carbinolglykuronsäure 886.
— cyanaceton 701.

Trimethyl-cyanlävulinsäure 819.
- dioxyäthylglutarsäure, Dilacton der 820.
Trimethylen-bisselenocyanat 227.
- chlororhodanid 177.
- dirhodanid 179.
- rhodanid 179.
Trimethyl-formylpropionsäure 703.
- heptanoldisäure 466.
- heptanonsäure 722.
- heptenolsäure 385.
- hexandiolsäure 404.
- hexanoldisäure 464.
- hexanolsäure 356.
- hydracrylsäure 340, 342.
- itamalsäure 462.
- methylsäurehexanoldisäure 571.
- methylsäurepentanondisäure 858.
- methylsäurepentanonsäure 818.
- milchsäure 341.
- octanonsäure 723.
- octenolsäure 385.
Trimethyloglykonsäure 544.
Trimethyl-pentandioldisäure 538.
- pentandiolsäure 404.
- pentanoldisäure 461, 462.
- pentanolsäure 353.
- pentanondisäure 815.
- pentanonsäure 711.
- säureheptanonsäure 863.
- säurehexanondisäure 869.
- sulfoniumantimonyltartrat 504.
Trioxo-capronsäure 824.
- hexancarbonsäure 826, 827.
- hexantricarbonsäure 863.
- önanthsäure 826.
- pentancarbonsäure 824.
- pentandicarbonsäure 859.
- pimelinsäure 859.
Trioxy-adipinsäuren 554.
- butancarbonsäure 413.
- butandicarbonsäuren 554, 555.
- buttersäure 411.
- capronsäure 413.
- glutarsäuren 552, 553.
- heptadecancarbonsäure 414.
- heptancarbonsäure 413.
- isobuttersäure 412.
- isobutylbuttersäure 413.
- methylglutarsäure 555.
- methylhexancarbonsäure 413.
- methylönanthsäure 413.
Trioxy-oxymethylpropancarbonsäure 476.
- palmitinsäure 414.
- pentadecancarbonsäure 414.
- pentancarbonsäure 413.
- pentandicarbonsäure 555.
- propancarbonsäure 411, 412.
- propandicarbonsäuren 552, 554.
- stearinsäure 414.
- valeriansäure 413.
Triricinolein 388.
Trischlormercuri-acetaldehyd 607.
- aceton 622.
- methyläthylketon 630.
Tris-hydroxymercuriacetaldehyd 607.
- methylätherglykonsäure 544.
Trithioallophan-säure 217.
- säureäthylester 218.
- säuremethylester 218.
Trithio-bismalonsäuredimethylester 416.
- citronensäuretriäthylester 570.
- diglykolsäure 254.
- dilactylsäure 293.
- kohlensäure 221.
Trithiokohlensäure-äthylester 224.
- biscarboxyäthylester 291, 300.
- diäthylester 224.
- diallylester 224.
- diisoamylester 224.
- diisobutylester 224.
- dimethylester 224.
- isobutylester 224.

U.

Undecanal, Semicarbazon des 106.
Undecan-diolsäure 405.
- dion, Disemicarbazon des 112.
Undecanolonsäure 875.
Undecanolsäure 359.
Undecanonsäure 722.
Undecenoyloxydecancarbonsäure 359.
Unterchlorigsäureguanidid 94.
Uramidocrotonsäure 631.
Ureide 59.
Ureido-ameisensäure 69.
- ameisensäureureid 72.
- crotonsäure 631.
- crotonsäureäthylester 656.
- dimethylacrylsäureäthylester 683.
Ureido-formamid 70.
- formylglykolsäureäthylester 238.
Ureidomethylen-acetessigsäureäthylester 750.
- acetylaceton 60.
- malonsäurediäthylester 787.
Urethan 22.
Urethylan 21.
Urometer 53.
Uroxansäure 767.

V.

Valeraldehydthiosemicarbazon 196.
Valerolactinsäure 320.
Valeryl-äpfelsäurediäthylester 432.
- essigsäure 697.
- harnstoff 63.
- oxybernsteinsäurediäthylester 432.
- oxybuttersäureisobutylester 301.
- propionsäure 705.
Verbindung $COCl_2 + C_2H_5 \cdot CN$ 17.
- $(CNS)_x$ 143.
- CBr_4S_2 206.
- CS_2Pt_2 208.
- CO_2NK 96.
- CBr_7S_2Al 206.
- $CBr_{10}S_2Al_2$ 207.
- $CH_7O_{10}NS_3$ 178.
- $(CONBrAg)_x$ 35.
- $C_2I_2Hg_3$ 607.
- $C_2H_3Cl_3S$ 176.
- $C_2H_4O_2N_6$ 97.
- $C_2HBr_6S_2Al$ 207.
- $C_2H_3O_2N_2Cl_3S$ 190.
- $C_3H_3O_5N_3$ 622.
- $C_3H_4O_3N_4$ 777.
- $C_3H_4N_4Se_4$ 226.
- $C_3H_5O_2N_5$ 116.
- $C_3H_6ON_4$ 600.
- $C_3H_6O_4S$ 566.
- $C_3N_3KSe_3$ 226.
- $(C_3H_2O_2NCl_3)_x$ 623.
- $(C_3H_4ON_4S_2)_x$ 171.
- $C_3H_4Br_5S_2Al$ 207.
- $C_3H_5Br_6S_2Al$ 207.
- $C_3H_6ON_4Se_3$ 226.
- $C_3H_6ON_4Se_4$ 226.
- $C_3H_2ON_3KSe_4$ 226.
- $C_3H_{14}ON_6Cl_2Se_3$ 228.
- $C_3H_{14}ON_6Br_2Se_3$ 228.
- $(C_4H_6O_3)_x$ 370.
- $C_4H_8O_5$ 513.
- $C_4H_3O_4Cl_5$ 9.
- $C_4H_4O_5S$ 595.
- $(C_4H_5ON)_x$ 659.

Verbindung $C_4H_6O_4N_2 + H_4N_2$ 778.
— $(C_4H_6O_4N_4)x$ 604.
— $C_4H_7O_2N_5$ 597.
— $C_4H_9O_4N_3$ 601.
— $C_4H_{10}O_4N_4$ 778.
— $C_4H_{10}O_3N_4$ 130.
— $(C_4H_{13}O_9N_2)x$ 770.
— $C_4H_{14}O_{12}S_9$ 178.
— C_4HONBr_2 731.
— $C_4H_2O_2N_2Cl_2$ 36.
— $C_4H_3O_2N_2Cl_3$ 36.
— $C_4H_3O_4NCl_2$ 36.
— $C_4H_5ONCl_2$ 17.
— $C_4H_8O_2N_3S$ 196.
— $C_4H_{13}N_4IS_2$ 193.
— $C_4H_{18}O_5N_8SSe_4$ 228.
— $C_5H_6O_5$ 613.
— $C_5H_{10}O_6$ 475.
— $C_5H_3O_2Br_3$ 677.
— $C_5H_4O_3S$ 566.
— $C_5H_{10}O_4N_4$ 48.
— $C_5H_{12}O_4N_4$ 48.
— $C_5H_2O_4N_2Cl_6$ 59.
— $C_5H_3O_2N_4Br_3$ 625.
— $C_5H_3O_3NCl_6$ 36.
— $C_5H_5N_3Cl_6S$ 172.
— $C_5H_6O_2NCl$ 321.
— $C_5H_6O_{12}S_7P_6$ 208.
— $C_5H_7ON_2Cl$ 321.
— $C_5H_7O_4N_4Br_3$ 625.
— $C_5H_{10}Br_3S_2Al_2$ 207.
— $C_6H_6O_3$ 829.
— $(C_6H_8O_2)x$ 479.
— $C_6H_{10}O_2$ 479.
— $C_6H_{10}O_5$ 453.
— $C_6H_{12}O_3$ 342.
— $C_6H_7O_2N$ 797.
— $C_6H_7O_2N_3$ 661.
— $C_6H_7O_4Cl_5$ 11.
— $C_6H_7O_6Cl_3$ 9.
— $C_6H_7N_2Cl$ 656.
— $C_6H_7ON_3$ 655.
— $C_6H_8O_2S$ 871.
— $C_6H_8O_3N_2$ 781.
— $C_6H_8O_4N_2$ 747.
— $C_6H_8O_4N_4$ 622.
— $C_6H_9ON_5$ 661.
— $C_6H_9O_3N$ 842.
— $C_6H_{10}O_2N_2$ 81.
— $(C_6H_{10}O_4N_3)x$ 655.
— $C_6H_{11}O_5N$ 478, 613.
— $C_6H_{12}O_5N_4 + H_2O$ 587.
— $C_6H_{14}O_4N_6$ 91.
— $C_6H_{14}O_6N_4 = C_6H_{12}O_5N_4 + H_2O$ 587.
— $C_6H_{14}O_7N_8$ 116.
— $C_6H_{16}O_{14}N_8$ 597.
— $C_6H_7O_3Cl_4Al$ 752.
— $C_6H_8O_2N_3Cl_3$ 322.
— $C_6H_8O_5N_2S_2$ 251.
— $C_6H_{10}O_2N_2S$ 138.
— $C_7H_6N_4$ 661.
— $C_7H_8O_3$ 829.
— $C_7H_8O_4$ 808.

Verbindung $C_7H_{10}O_3$ 371.
— $C_7H_{10}O_4$ 843.
— $C_7H_{11}O_4$ 653.
— $C_7H_8O_2N_2$ 797.
— $C_7H_{10}N_2S_2$ 208.
— $C_7H_{12}N_4S_2$ 190.
— $C_7H_{13}ON_3$ 107.
— $C_7H_{14}O_6N_6$ 71.
— $C_7H_{15}O_3N_3$ 639.
— $C_8H_{10}O_3$ 844.
— $C_8H_{10}O_5$ 370.
— $C_8H_{10}N_4$ 661.
— $C_8H_{12}O_3$ 689.
— $C_8H_{12}O_4$ 861.
— $C_8H_{14}O_7$ 371.
— $(C_8H_9O_2N)x$ 755.
— $C_8H_{11}O_4N$ 781.
— $C_8H_{13}O_3N_3$ 836.
— $C_8H_{14}O_2N_2$ 316.
— $C_8H_{16}O_2N_2$ 704.
— $C_8H_{13}O_3NBr_2$ 656.
— $C_8H_{14}O_2N_2S$ 682.
— $C_9H_8O_5$ 731.
— $C_9H_{11}O_5$ 829.
— $C_9H_{14}O_7$ 571.
— $C_9H_{16}O_4$ 829.
— $C_9H_{16}O_5$ 829.
— $C_9H_{18}O_2$ 11.
— $C_9Br_4S_4$ 136.
— $C_9H_2O_{12}Hg_5$ 768.
— $C_9H_9O_6P$ 613.
— $C_9H_{10}O_2N_2$ 797.
— $C_9H_{11}O_5N$ 843.
— $C_9H_{11}O_6N_3$ 37.
— $C_9H_{12}O_3N_2$ 837.
— $C_9H_{12}O_5N_2$ 861.
— $C_9H_{14}ON_6$ 79.
— $C_9H_{16}O_5N_4$ 119.
— $C_9H_{18}O_2N_2$ 683.
— $C_9H_{20}O_{19}N_9$ 597.
— $C_9H_{14}O_6N_2S$ 833.
— $C_{10}H_{12}O_4$ 653.
— $C_{10}H_{14}O_4$ 819.
— $C_{10}H_{20}O_3$ 359.
— $C_{10}H_{20}O_4$ 405.
— $C_{10}H_8O_4N_2$ 881.
— $C_{10}H_{10}ON_2$ 669.
— $C_{10}H_{10}O_4Br_2$ 653.
— $C_{10}H_{12}O_6N_4$ 622.
— $C_{10}H_{16}O_3Br_2$ 719.
— $C_{10}H_{17}ON$ 721.
— $C_{10}H_{17}O_6N$ 839.
— $C_{10}H_{21}ON_3$ 106.
— $C_{10}H_{17}O_3N_3S$ 797.
— $C_{10}H_{20}O_4Br_2Mg$ 653.
— $C_{11}H_{14}O_5$ 653.
— $C_{11}H_{14}O_6$ 800.
— $C_{11}H_{16}O_4$ 653.
— $C_{11}H_{18}O_4$ 821.
— $C_{11}H_{10}O_4N_2$ 878.
— $C_{11}H_{12}O_3N_2$ 627.
— $C_{11}H_{16}O_5N_2$ 861.
— $C_{11}H_{17}O_5N$ 844.
— $C_{11}H_{18}O_{10}N_6$ 58.
— $C_{11}H_{20}O_4N_2$ 659.

Verbindung $C_{11}H_{21}O_{16}N_9$ 597.
— $C_{11}H_{23}N_3S$ 190.
— $C_{11}H_{20}O_5N_2S$ 784.
— $C_{12}H_{14}O_9$ 533.
— $C_{12}H_{14}N_4$ 688.
— $C_{12}H_{22}O_7$ 442.
— $C_{12}H_{12}O_4N_2$ 881.
— $C_{12}H_{13}O_{10}N$ 872.
— $C_{12}H_{16}O_4S_2$ 871.
— $C_{12}H_{18}O_6S$ 411.
— $C_{12}H_{19}O_3N_3$ 619.
— $C_{12}H_{19}O_5N$ 316.
— $C_{12}H_{32}O_{25}N_2$ 597.
— $C_{13}H_{14}O_3$ 653.
— $C_{13}H_{20}O_6$ 844.
— $C_{13}H_{13}N_2Cl$ 688.
— $C_{13}H_{16}O_2N_2$ 371.
— $C_{13}H_{22}O_7N_2Na_2$ 654.
— $C_{14}H_{10}O_7$ 881.
— $C_{14}H_{12}O_{16}$ 860.
— $C_{14}H_{14}O_5$ 653.
— $C_{14}H_{16}O_8$ 782.
— $C_{14}H_{20}O_3$ 742.
— $C_{14}H_{17}O_5N_5$ 837.
— $C_{14}H_{22}O_2N_2$ 814.
— $C_{14}H_{22}O_7N_2 + 2HCl$ 657.
— $C_{14}H_{28}O_2S$ 711.
— $C_{14}H_{16}O_7N_2S_2$ 663.
— $C_{14}H_{24}O_7N_2Cl_2 = C_{14}H_{22}O_7N_2 + 2HCl$ 657.
— $C_{15}H_{16}O_7$ 881.
— $C_{15}H_{24}O_7$ 858.
— $C_{15}H_4O_{20}Hg_8$ 768.
— $C_{15}H_{18}ON_2$ 688.
— $C_{15}H_{23}O_8N$ 864.
— $C_{15}H_{24}O_{19}N_{12}$ 597.
— $C_{16}H_{14}O_5$ 881.
— $C_{16}H_{16}O_8$ 878.
— $C_{16}H_{19}N$ 59.
— $C_{16}H_{24}O_3$ 742.
— $C_{16}H_{32}O_4$ 406.
— $C_{16}H_6O_4S_8$ 208.
— $C_{16}H_{15}O_7Br$ 878.
— $C_{16}H_{15}O_4N_2Cl_3$ 9.
— $C_{17}H_{13}O_8$ 880.
— $C_{17}H_{15}O_3N_4$ 469.
— $C_{17}H_{17}O_7Br$ 880.
— $C_{17}H_{17}O_4N_2Br$ 880.
— $C_{17}H_{32}O_7N_4S_2$ 850.
— $C_{18}H_{18}O_6$ 878, 881.
— $C_{18}H_{26}O$ 847.
— $C_{18}H_{28}O_2$ 760.
— $C_{18}H_{30}O_5$ 715.
— $C_{18}H_{30}O_9$ 463.
— $C_{18}H_{34}O_3$ 389.
— $C_{18}H_{19}O_6N$ 872.
— $C_{18}H_{20}O_4N_2$ 878.
— $C_{18}H_{35}O_{12}N_{13}$ 59.
— $C_{19}H_{22}O_6N_6$ 653.
— $C_{19}H_{24}O_6N_6$ 653.
— $C_{19}H_{26}O_{10}N_4$ 119.
— $C_{19}H_{12}O_6N_{19}IK_6Se_{24}$ 226.
— $C_{20}H_{18}O_9$ 879.
— $C_{20}H_{22}O_5$ 881.
— $C_{20}H_{34}O_2$ 11.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6N_4$ 622.
— $C_{20}H_{16}O_9Br_2$ 880.
— $C_{20}H_{17}O_8Br$ 880.
— $C_{20}H_{18}O_9Br_2$ 880.
— $C_{20}H_{20}O_8N_2$ 880.
— $C_{20}H_{24}O_4N_2$ 881.
— $C_{20}H_{26}O_7N_4$ 653.
— $C_{20}H_{26}O_9N_2$ 662.
— $C_{20}H_{30}O_9N_2$ 833.
— $C_{20}H_{36}O_{19}N_{12}$ 59.
— $C_{21}H_{26}O_{12}$ 835.
— $C_{21}H_{23}O_6N_2P$ 614.
— $C_{22}H_{42}O_3$ 389.
— $C_{23}H_{29}O_6N_4P$ 614.
— $C_{24}H_{22}O_{11}$ 879.
— $C_{24}H_{26}O_5N_4$ 872.
— $C_{26}H_{24}O_{12}$ 880.
— $C_{26}H_{27}O_4N_2Br$ 881.
Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$ 760.
— $C_{27}H_{33}O_6N_6P$ 614.
— $C_{36}H_{68}O_8$ 414.
Vinyl-glykolsäure 370.
— thioäthylthioglykolsäure 249.

W.

Wein-hefe 483.
— säuren 481, 520, 522, 528, s. auch 531; Salze 492, 521, 524, 529.
Weinsäure-anhydrid 507.
— diacetat 509.
— dihydrazid 520.
Weinstein 483, 494.
Wolfram-citronensäure 566.
— weinsäuren, Salze von 505.

X.

Xanthochelidonsäure 859.
Xanthogen-aceton 213.
— amid 137.
— säure 209.
Xanthophansäure 880.
Xylonsäuren 475.
Xylose-carbonsäure 546.
— semicarbazon 115.
Xylotrioxyglutarsäure 553.

Z.

Zuckersäuren 577, 580.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Band I.

(Siehe auch Bd. I, S. 983 und Bd. II, S. 919.)

Seite 57 Zeile 12 v. o. schalte ein: „Bei der Einw. von Zinkstaub auf eine wäßr.-alkoh. Lösung von Chloroform (SSABANEJEW, *B.* **9**, **1810**)".

„ 181 „ 6 v. o. schalte ein: „Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Äthylendibromid mit granuliertem Zink (SSABANEJEW, *B.* **9**, 1810)".

„ 381 „ 23 v. o. hinter: „Glykuronsäure" schalte ein: „zu Trimethylcarbinol-glykuronsäure (Bd. III, S. 886)".

„ 389 „ 27 v. u. hinter: „Glykuronsäure" schalte ein: „zu Dimethyläthylcarbinol-glykuronsäure (Bd. III, S. 886)".

„ 416 „ 15—14 v. u. ersetze den Passus: „Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Chloraceton, neben anderen Produkten" durch folgenden: „Bei der Einw. von Propylmagnesiumbromid in Äther auf Methyläthylketon (TIFFENEAU, Privatmitteilung; vgl.".

„ 416 „ 3—2 v. u. ersetze den Passus: „Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Chloraceton neben anderen Produkten" durch folgenden: „Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf Diäthylacetaldehyd (TIFFENEAU, Privatmitteilung; vgl."

„ 686 „ 26 v. u. statt: „Liefert mit Blausäure die Base $C_{18}H_{33}N_5$ (s. bei Blausäure, Syst. No. 156)" lies: „Einw. von Blausäure: STRECKER, *A.* **130**, 220; ERLENMEYER, *A.* **200**, 138; *B.* **14**, 1868; VILA, VALLÉE, *C. r.* **134**, 1596; F. EHRLICH, *B.* **40**, 2556 Anm."

„ 787 „ 3—4 v. o. statt „(Syst. No. 2528)" lies: „(Bd. III, S. 753)".

„ 797 „ 12 v. u. vor: „Laurolen" schalte ein: „linksdrehendem".

„ 803 „ 10 v. o. statt: „$CHCl_2\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$" lies: „$CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CCl_2\cdot CO_2H$".

„ 803 „ 11 v. o. nach: „3781" füge ein: „; vgl. Z., *B.* **26**, 498".

„ 927 „ 9 v. u. statt: „α-Phenylacrosazone" lies: „α-Phenylacrosazon".

„ 930 „ 1 v. u. statt: „940" lies: „563".

„ 947 Spalte 2 nach „(Äthyl)-methionsäure 630" schalte ein: „—methylalnonenol 845".

„ 960 Spalte 2 nach „Dipentyläthylenglykol 497" schalte ein: „Dipentylmethylalheptadecatrien 758".

Zu Band II.

(Siehe auch Bd. II, S. 920.)

Seite 4 Zeile 20 v. o. statt: „Methylnitrosolsäure" lies: „Äthylnitrosolsäure".

„ 4 „ 21 v. o. statt: „Methylnitrolsäure" lies: „Äthylnitrolsäure".

„ 37 „ 7 v. u. vor „Benzalanilin" schalte ein: „Einw. von Blausäure auf Isovaleraldehydammoniak: STRECKER, *A.* **130**, 220; ERLENMEYER, *A.* **200**, 138; *B.* **14**, 1868; VILA, VALLÉE, *C. r.* **134**, 1596; F. EHRLICH, *B.* **40**, 2556 Anm.".

„ 90 nach Z. 3 v. o. schalte ein: „Vielleicht war die vorstehende von STRECKER (*A.* **130**, 220) $C_{18}H_{33}N_5$ formulierte Verbindung in Wirklichkeit Iminodiisocapronitril $C_{12}H_{21}N_3$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CN)]_2NH$".

Seite 148 Zeile 13 v. o. nach „KREMANN, *M.* **27**, 607; **26**, 787, 815“ schalte ein: „WEGSCHEIDER, *M.* **29**, 83“.

„ 193 „ 10 v. u. nach „(S., *C.* **1903** II, 710)“ schalte ein: „Zur Dissoziationskonstante vgl. auch WEGSCHEIDER, *Ph. Ch.* **69**, 614“.

„ 201 „ 11 v. u. nach „S., *R.* **25**, 246“ schalte ein: „; vgl. WEGSCHEIDER, *Ph. Ch.* **69**, 614“.

„ 217 „ 9 v. u. schalte ein: „Elektrische Leitfähigkeit: WEGSCHEIDER, *Ph. Ch.* **69**, 614.“

„ 220 „ 5 v. o. nach „μ_∞: 360,1“ schalte ein: „SWARTS, *C.* **1898** II, 703; vgl. auch WEGSCHEIDER, *Ph. Ch.* **69**, 614“.

„ 220 „ 31 v. o. schalte ein: „Elektrische Leitfähigkeit: WEGSCHEIDER, *Ph. Ch.* **69**, 615“.

„ 221 „ 3 v. o. schalte ein: „Zur elektrischen Leitfähigkeit vgl. auch WEGSCHEIDER, *Ph. Ch.* **69**, 614“.

„ 282 „ 15 v. u. statt: „Alkohol“ lies: „Äther“.

„ 376 „ 28 v. o. statt: „***3-Methyl-pentadecansäure-(15)*** $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$“ lies: „***Carbonsäure*** $C_{16}H_{32}O_2$ ***aus Jalapinolsäure***“.

„ 386 „ 15 v. o. statt: „Oxyölsäure“ lies: „eine Oxy-carbonsäure“.

„ 392 „ 15 v. o. statt: „Oxyerucasäure“ lies: „eine Oxy-carbonsäure $C_{22}H_{42}O_3$“.

„ 395 „ 12 v. u. statt: „$CH_3 \cdot [CH_2]_{23} \cdot CHBr \cdot CO_2H$“ lies: „$C_{24}H_{49} \cdot CHBr \cdot CO_2H$“.

„ 395 „ 9 v. u. statt: „$CH_3 \cdot [CH_2]_{23} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$“ lies: „$C_{24}H_{49} \cdot CHBr \cdot CO$ C_2H_5“.

„ 396 „ 9 v. u. statt: „$CH_3 \cdot [CH_2]_{27} \cdot CHBr \cdot CO_2H$“ lies: „$C_{28}H_{57} \cdot CHBr \cdot CO_2H$“.

„ 396 „ 6 v. u. statt: „$CH_3 \cdot [CH_2]_{27} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$“ lies: „$C_{28}H_{57} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$“.

„ 410 „ 31—32 v. o. statt: „*α*-Hydroxylamino-buttersäure (POSNER, *B.* **36**, 4316)“ lies „Hydroxylamino-buttersäure (POSNER, *B.* **36**, 4316; vgl. P., *B.* **38**, 2316).

„ 512 „ 12 v. u. statt: „$2NH_2 \cdot OH_2$“ lies: „$2NH_2 \cdot OH$“.

„ 624 „ 15—11 v. u. Der Passus: „Dibrombernsteinsäureester liefert mit 5—6%igem alkoholischem Ammoniak . . . und das Produkt einige Zeit auf 60—80° erhitzt“ ist zu streichen.

„ 752 „ 10 v. o. statt: „280“ lies: „230“.

„ 757 nach Zeile 7 v. u. schalte ein: „Dibrommaleinsäure-dibromid $C_4O_2Br_4 = BrOC \cdot CBr{:}CBr \cdot COBr$ oder $\begin{matrix} CBr \cdot CBr_2 \\ \vdots \\ CBr \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! O$. *B.* Beim Erhitzen von Mucobromsäurebromid (Bd. III, S. 730) mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 125° (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 207). Aus Tetrabromfuran durch freiwillige Oxydation im Sonnenlichte (TORREY, *Am.* **19**, 668). — Blättchen (aus Ligroin). F: 58—59° (H., C.). Riecht stechend (H., C.). Äußerst löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H., C.). — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Dibrommaleinsäure (H., C.). Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht *α.β*-Dibrom-crotonlacton (H., C.).“.

„ 804 Zeile 1 v. u. bis Seite 805 Zeile 1 v. o. statt: „Verbindung $[ClOC \cdot CH(OH) \cdot CCl(POCl_2) -]_2$ (Syst. No. 322)“ lies: „Verbindung $[ClOC \cdot CH(OH) \cdot CCl(POCl_2) -]_2$ (?) (s. bei Schleimsäure, Bd. III, S. 584)“.

„ 897 Spalte 2 vor: „(Dicarboxy)-glutarsäure 860“ schalte ein: „—glutaconsäure 876“.

Zu Band III.

Seite 21 Zeile 26 v. u. statt: „523“ lies: „514“ und statt: „514“ lies: „523“.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.